



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: B2341 Strojírenství
Obor: 3911 R 018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Plazmové nanášení tenkých vrstev za
atmosférických podmínek**
**Plasma deposition of thin layers in atmospheric
conditions**

KMT – B – 148

Vedoucí práce: Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.
Konzultant: Ing. Ondřej Hedánek

Rozsah práce

Počet stran: 61
Počet příloh: 8
Počet obrázků: 63
Počet tabulek: 3

Rok odevzdání:
2009

Jméno a příjmení:
Jaroslav Tuna

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 5.6.2009

Podpis

Plazmové nanášení tenkých vrstev za atmosférických podmínek

JAROSLAV TUNA

ANOTACE

Bakalářská práce je zaměřena na studium využití studených plazmových výbojů a depozice tenkých vrstev.

Mým úkolem je seznámit se s problematikou atmosférických výbojů a plazmového nanášení tenkých vrstev. Navrhnout zařízení pro depozici tenkých vrstev v atmosférickém výboji, v navrženém zařízení nanést tenké vrstvy oxidů titanu a těchto vrstev vyhodnotit morfologii povrchu, fotokatalytické vlastnosti a tloušťku.

Klíčová slova: plazmové výboje za atmosférického tlaku, oxidy titanu, tenké vrstvy

Plasma deposition of thin layers in atmospheric conditions

ANNOTATION

My bachelor work is focused on the appliance study of cold plazma discharges and deposition of thin layers.

My task is to learn about the problems connected with atmospheric discharge and plasma deposition of thin layers. I need to suggest a device for deposition of thin layers in atmospheric discharge, where applying the thin layers of titanium oxide would take place and to evaluate surface morphology of the layers, fotocatalytic properties and thickness.

Key words: plasma discharges in atmospheric pressure, titanium oxides, thin layers

PODĚKOVÁNÍ:

Dovoluji si touto cestou poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Aleši Kolouchovi, Ph.D. za odbornou pomoc při sestavování depozičního zařízení, vyhodnocování výsledků měření vrstev a jeho cenné rady během mých experimentálních pokusů na Katedře materiálu.

Dále bych rád poděkoval panu Ing. Ondřeji Hedánkovi za sestrojení aparatury, která byla nezbytná pro experiment zahrnutý do bakalářské práce.

Mé nemalé díky patří Ing. Daniele Odehnalové za její ochotnou pomoc a připomínky k formální podobě této práce, úžasnou bezproblémovou komunikaci a také za nabídku provádět tuto bakalářskou práci v Laboratoři Katedry materiálu, kterou mi učinili společně s doc. Ing. Františkem Stuchlíkem, CSc. a které si nesmírně vážím.

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	obsah plošky na kterou dopadá světelný tok
AFM	mikroskopie atomárních sil
AT+U	autotransformátor s usměrňovačem
c	konečná koncentrace roztoku
c _o	počáteční koncentrace roztoku
CVD	chemická depozice vrstev (chemical vapour deposition)
CWL	optická aberace (chromatic white light)
d	tloušťka vrstvy
d _{hkl}	mezirovinná vzdálenost
DBD	dielektrický bariérový výboj (dielectric barrier discharge)
FCC	krychlová tělesně středěná mřížka (face centered cubic)
FM	frekvenční měnič
K _r	reakční konstanta
M	molární hmotnost
MŠMT	Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky
NANOPIN	Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství
P	intenzita UV záření
PID	proporciálně integračně derivační regulátor
PECVD	plazmochemická depozice vrstev (plasma enhanced vapour deposition)
PVD	fyzikální depozice vrstev (physical vapour deposition)
Q _e	zářivá energie
r	fotokatalytická rychlost rozkladu
RTG difrakce	rentgenová difrakce

S	plocha vrstvy
SD	plošný výboj (surface discharge)
SEM (REM)	skenování elektronová mikroskopie (rastrovací elektr. mikroskopie)
t	doba osvitu
TTIP	titantetraisopropoxid (titaniumtetraisopropoxide)
VD	objemový výboj (volume discharge)
VG	vysokonapětový generátor
UV	ultrafialové záření
V	objem
ρ	hustota
μ	permeabilita
Δs	dráhový rozdíl
Φ_e	zářivý tok
Δt	doba za kterou projde záření sledovanou plochou
λ	délka vlny rentgenového záření

OBSAH

1	Úvod.....	9
2	Plazmové výboje	11
2.1	Samostatné výboje za atmosférického tlaku	13
2.2	Samostatné výboje v plynu za sníženého tlaku.....	15
3	Využití plazmových výbojů pro depozice tenkých vrstev	16
3.1	Metody vytváření tenkých vrstev s využitím plazmatu	16
3.1.1	Obloukové nanášení	16
3.1.2	Plazmové stříkání	17
3.1.3	Fyzikální depozice vrstev – metody PVD.....	19
3.1.4	Chemická depozice vrstev – metody CVD	22
3.1.5	Plazmochemická depozice vrstev – metody PECVD	24
3.2	Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu.....	26
4	Studené atmosférické výboje – bariérové výboje DBD.....	28
4.1	Plošný výboj (SD).....	30
4.2	Objemový výboj (VD)	31
5	Fotokatalýza	32
6	Praktická část	34
6.1	Cíl praktické části.....	34
6.2	Popis zařízení – výroba	34
6.2.1	Teoretický návrh zařízení.....	34
6.2.2	Model	35
6.2.3	Výroba zařízení	36
6.3	Průběh experimentu	42
6.4	Výsledky měření	47
6.4.1	Morfologie	47
6.4.2	Tloušťka vrstev	49
6.4.3	Fotokatalytické vlastnosti	54
6.4.4	Drsnost	55
7	Závěr	57
	Literatura.....	59
	Seznam příloh	61

1 Úvod

Běžné chemické reakce se odehrávají většinou za normálního tlaku. Teploty při reakcích se pohybují v nepříliš širokém rozmezí. Tato omezení klasické chemie odstraňuje *plazmová chemie*. Teploty se mohou pohybovat řádově od jednotek kelvinů až po desetitisíce kelvinů, stejně tak tlaky se mohou pohybovat od vakua až do atmosférického tlaku. Protože reaktanty jsou již před reakcí ionizované, stávají se reaktivními také látky, které za normálních okolností nereagují (například inertní plyny). Z toho vyplývá, že touto cestou je možné připravit exotické sloučeniny, které by podle klasické chemie ani neměly existovat [1].

Cílem této bakalářské práce je návrh zařízení pro nanášení tenkých vrstev při atmosférických podmínkách metodou PECVD (plazmochemická depozice z plynné fáze) pomocí DBD (bariérový výboj), vytvoření pilotních vrstev a jejich následné vyhodnocení. PECVD metoda nanášení tenkých vrstev bez nutnosti vakuového prostředí by znamenala výrazný pokrok v těchto technologiích.

Jako modelové vrstvy byly zvoleny vrstvy TiO_2 . Jak se ukazuje, tyto vrstvy mají vysoký potenciál využitelnosti. V Laboratoři povrchových technologií na KMT probíhá výzkum těchto vrstev v rámci projektu MŠMT 1M0577 NANOPIN. Součástí tohoto projektu je i tato bakalářská práce.

Nosiče s navázanou vrstvou TiO_2 lze použít například k čištění slabě znečištěné vody, ovšem jen do určité hloubky několika centimetrů, protože voda absorbuje UV záření. Byly již provedeny experimenty, kdy vrstva TiO_2 zbavovala vodu řas, nebo dokonce byla odbourávána tenká vrstva ropy na hladině.

Zkoumají se také možnosti využití vrstev TiO_2 v lékařství. Byly provedeny studie na myších, kde se využívá těchto vrstev k odbourávání rakovinotvorných buněk. Ovšem tyto pokusy jsou stále ve stádiu vývoje. V tomto směru se jeví jako nejnadějnější cesta navázání oxidu titanu na barviva, která jsou vychytávána nádorovou tkání. Poté jsou rakovinotvorné buňky vystaveny UV záření a usmrceny aniž dojde k poškození okolní tkáně. Rakovinotvorné buňky se sice podařilo odstranit, ale vyskytly se toxické látky jako důsledek reakce s touto vrstvou.

Tento postup stále vyžaduje řadu zdokonalení, aby mohlo dojít ke klinickým studiím. Můžeme předpokládat, že vrstvy TiO_2 se budou využívat např. k léčbě orgánů (žaludek, tlusté střevo, hltan, kůže apod), které mohou být ozářeny UV za použití endoskopu.

2 Plazmové výboje

Plyny jsou tvořeny elektricky neutrálními molekulami. Proto jsou za běžných tlaků a teplot velmi dobrými izolanty a jejich elektrická vodivost je zanedbatelná. Připojíme-li dvě vzduchem oddělené kovové desky (elektrody) na zdroj stejnosměrného napětí, zjistíme, že obvodem neprotéká žádný proud. Aby vznikl v plynu elektrický proud, musí plyn obsahovat volné částice s nábojem a musí být v elektrickém poli [6]. Jednou z možností, jak vytvořit v plynu elektricky nabitě částice je, zahřívat prostor mezi elektrodami. Vysokou teplotou se původně elektroneutrální molekuly vzduchu štěpí na kladné ionty, záporné ionty a elektrony, které se účinkem elektrického pole mezi elektrodami začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám. Tak vznikne elektrický proud [2].

Tento děj se nazývá *ionizace*. Je to děj, při kterém se vnějším zásahem z molekuly plynu uvolňují elektrony a tvoří se kladné ionty. Elektrony se mohou také zachytit na neutrálních molekulách a vzniknou záporné ionty [6].

Prostředky, kterými se vyvolává ionizace plynu, nazýváme ionizátory. Jsou jimi takové zdroje energie, které dodají elektronům v atomech plynu energii potřebnou na jejich uvolnění. K ionizaci dojde např. zahříváním plynu, ozářením ultrafialovým, rentgenovým nebo radioaktivním zářením. Nejmenší energie potřebná na uvolnění elektronu je ionizační energie (pro vodík 13,53 eV, pro kyslík 13,60 eV) [6].

Současně s ionizací plynu probíhá děj rekombinace iontů. Opačně nabitě ionty, popř. kladné ionty a elektrony, se spojují v elektroneutrální molekuly plynu. Převládá-li ionizace, zvyšuje se počet ionizovaných molekul, a tím i vodivost plynu. V opačném případě plyn ztrácí elektrickou vodivost [6].

Pokud se ionizovaný plyn nachází v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, vznikne elektrický proud jako uspořádaný pohyb kladných iontů k záporně nabitě katodě, záporných iontů a elektronů ke kladně nabitě anodě. Ionty, které dorazí na elektrody, odevzdávají zde svůj náboj a mění se v neutrální částice. Elektrický proud v ionizovaném plynu nazýváme *elektrický výboj v plynu* [6], [4]. Budeme-li na elektrodách postupně zvyšovat napětí, bude zpočátku vzrůstat i proud, od určité hodnoty napětí se proud však ustálí na hodnotě I_s . Proud I_s se nazývá nasycený proud.

Tento jev je vysvětlen tím, že v prostoru mezi elektrodami dochází nejen k ionizaci, ale i k rekombinaci, kdy se jednotlivé ionty a elektrony znovu slučují na elektroneutrální molekuly. Zvyšujeme-li napětí mezi elektrodami, zvyšuje se rychlost pohybů iontů a elektronů, a tím i pravděpodobnost ionizace a proud vzrůstá. Od určitého napětí prochází obvodem nasycený proud a již neroste [2].

Rozlišujeme nesamostatný a samostatný elektrický výboj v plynu. Vzduch je za obvyklých podmínek nevodivý, neboť je složen z elektroneutrálních molekul. Přesněji řečeno obsahuje i určité nepatrné množství iontů a elektronů, ale jejich počet vodivost vzduchu prakticky neovlivňuje. Jestliže na elektrodách zvýšíme napětí na prahové napětí (tisíce voltů), pak se jejich počet náhle prudce zvýší a vzduch se stane mimořádně vodivý.

Při takovýchto napětích totiž vznikne mezi elektrodami silné elektrické pole a dojde k jevu, který se nazývá ionizace nárazem neboli lavinovitá ionizace. Účinkem silného elektrického pole získávají elektrony vysokou rychlost a tím i kinetickou energii [2].

Jestliže se dostatečně urychlený elektron střetne na své dráze s elektroneutrální molekulou, může ji rozštěpit na kationt a např. dva elektrony, tyto elektrony jsou také urychlovány elektrickým polem a mohou ionizovat další dvě elektroneutrální molekuly, takže k anodě se budou pohybovat čtyři elektrony. Tímto způsobem dojde k řetězové kaskádové reakci, která vede k prudké ionizaci molekul plynu a plyn se stane mimořádně vodivým. Výboj v plynu, který pokračuje i po odstranění vnějšího ionizátoru (ohřev plynu mezi elektrodami), nazýváme samostatný výboj.

Charakter samostatného výboje v plynech závisí na chemickém složení plynu, jeho teplotě a tlaku, na kvalitě elektrod a jejich vzájemné vzdálenosti a na dalších parametrech vnějšího obvodu. Samostatný elektrický výboj v plynech bývá doprovázen světelnými efekty [6], [4].

Vysoce ionizovaný plyn při samostatném výboji se nazývá *plazma* [6].

Plazma je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule (tuto vlastnost označujeme jako kvazineutralita). Částicemi se v této definici rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy,

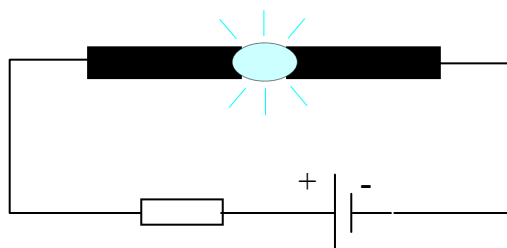
molekuly. Plazma se někdy považuje za čtvrté skupenství látky. Při dostatečně vysokých teplotách může být plazma složeno jen z volných jader a elektronů.

Příkladem přírodního plazmatu je blesk nebo plamen. Příkladem umělého plazmatu je plazma vznikající při elektrických výbojích v plynech. Rozlišujeme plazma izotermické, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a neizotermické, ve kterém teploty elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Zda se jedná o plazma izotermické nebo neizotermické, závisí především na množství energie, která byla plazmatu dodána. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermická, ale i izotermická plazma, v přírodě samovolně zaniká a musí se udržovat uměle [4].

2.1 Samostatné výboje za atmosférického tlaku

Za atmosférického tlaku mohou nastat tři druhy samostatného výboje:

Obloukový výboj je samostatný výboj mezi elektrodami, charakteristický vysokými proudy a teplotami (tisíce kelvinů). V obvodu se zdrojem o dostatečně velkém napětí (alespoň 60 V a poskytující proud alespoň 10 A) jsou zapojeny dvě uhlíkové elektrody a ochranný rezistor. Obloukový výboj vznikne, jestliže elektrody krátce přitiskneme k sobě, a po oddálení na několik milimetrů. Během dotyku dojde ke zkratu, elektrody se rozžhaví a po oddálení způsobí tepelnou ionizaci okolního vzduchu. Využívá se jako zdroj světla, jako zdroj ultrafialového záření (rtuťové výbojky) nebo např. při obloukovém svařování [6].



Obr. 1 Obloukový výboj

Jiskrový výboj se liší od obloukového výboje krátkou dobou trvání. Dochází k němu tehdy, když intenzita pole mezi elektrodami dosáhne hodnoty potřebné k lavinové ionizaci, ale zdroj není schopen trvale dodávat elektrický proud, např. při vybíjení

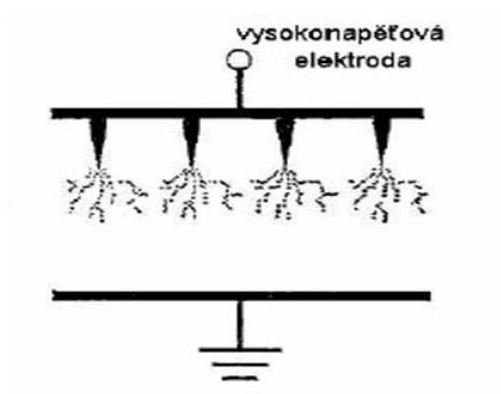
kondenzátoru. Přeskok jiskry je doprovázen vznikem zvukové vlny, kterou při malých výbojích vnímáme jako prasknutí, při silných výbojích jako ohlušující ránu.

V přírodě je příkladem jiskrového výboje blesk, kterým se za bouřky vyrovnávají rozdílné elektrické potenciály mezi mraky nebo mezi mrakem a zemí. Rozdíly dosahují hodnoty až 10^9 V. Během necelé 0,001 s dosahuje proud hodnoty až 10^5 A a uvolňuje se energie až 100 kWh [6].



Obr.2 Jiskrový výboj [1]

Koróna je trsovitý výboj, který vzniká v nehomogenním elektrickém poli okolo drátů, hran a hrotů, kde dochází ke koncentraci elektrického pole. Intenzita elektrického pole v tomto místě může být dostatečná pro vyvolání lavinové ionizace, ovšem pouze v nejbližším okolí těchto míst. S tímto výbojem je možné se setkat u silných elektrických polí na stožárech lodí, na skalách apod. Koróna je nežádoucí výboj způsobující ztráty energie na vedení vysokého napětí.



Obr. 3 Korónový výboj [5]

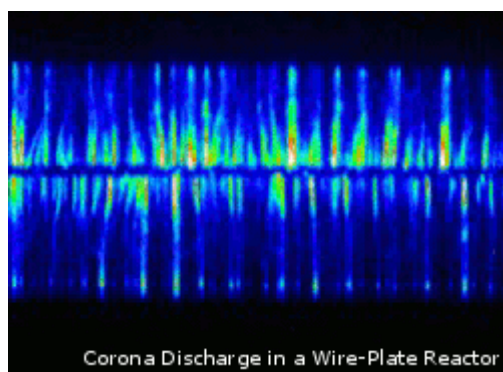
2.2 Samostatné výboje v plynu za sníženého tlaku

Samostatný elektrický výboj může vzniknout v plynu i za sníženého tlaku, kdy podmínky pro vznik samostatného elektrického výboje se zlepší prodloužením doby mezi srážkami iontů a elektronů s molekulami plynů. Částice tak mohou získat vyšší rychlost a zvýšit svou ionizační schopnost. Ovšem vzhledem k omezenému množství srážek dosahují tyto výboje nízký stupeň ionizace, zůstávají v neizotermickém stavu a jejich výsledná teplota je nízká.

Při poklesu tlaku plynu v trubici (stovky až desítky Pa), vznikne v trubici doutnavý výboj, který se od obloukového výboje liší malým proudem (řádově μA) a nízkou teplotou elektrod i výbojové trubice. Tohoto výboje se využívá např. v doutnavkách. Jsou to krátké výbojky plněné neonem při tlaku asi 1 kPa. Doutnavé světlo pokrývá zápornou elektrodu. Zápalné napětí bývá v doutnavkách 80 V až 150 V [6].

Při značném snížení tlaku ve výbojové trubici (méně než 2Pa) a dostatečně vysokém napětí na elektrodách (řádově 10^4 V) nepozorujeme uvnitř trubice žádné světlo, ale výrazné žlutozelené světélkování skla trubice v místech proti katodě. To je způsobeno proudem elektronů, které se při těchto podmínkách uvolňují přímo z kovu katody po dopadu kladných iontů. Jev nazýváme *emise elektronů*. Volné elektrony jsou urychlovány elektrickým polem a tvoří katodové záření [6].

Tok elektronů emitovaných z katody ve vyčerpané výbojové trubici nazýváme *katodové záření* [6].



Obr.4 Katodové záření [1]

3 Využití plazmových výbojů pro depozice tenkých vrstev

Plazmové výboje slouží také k depozici tenkých vrstev. Technologie založené na využití plazmových výbojů nacházejí v současné době stále větší uplatnění v průmyslové sféře, a to od procesů využívajících horké plazmy až k procesům pracujícím s tzv. studenou plazmou. Díky teplotě srovnatelné s pokojovou je možné využívat i tepelně citlivé materiály, jako jsou např. plasty. Velkou nevýhodou těchto technologií je nutnost vakuového zařízení, které výrazně zvyšuje náklady. Tento nedostatek odpadá u studených výbojů za atmosférického tlaku. V následující části je uveden stručný přehled nejčastějších metod využívajících plazmatu pro depozice tenkých vrstev [5].

3.1 Metody vytváření tenkých vrstev s využitím plazmatu

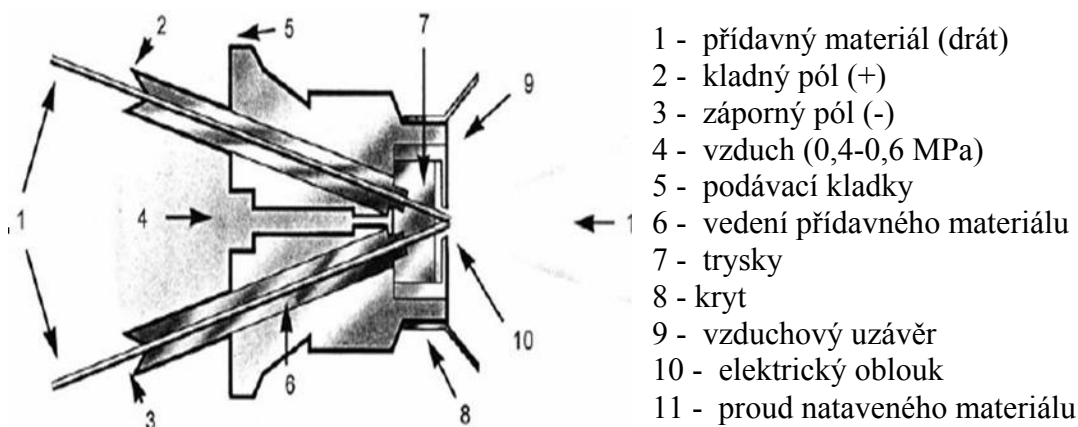
Nejčastěji používané metody jsou: *obloukové nanášení, plazmové stříkání, PVD, CVD, PECVD*.

3.1.1 Obloukové nanášení

Tato technologie je založena na natavování vodivých materiálů teplem (do 3500 °C) elektrického oblouku, který hoří mezi dvěma vodivými materiály stejného nebo rozdílného složení. Jedná se spíše o žárový nástřik elektrickým obloukem. K tomu, aby došlo k rozprášení nataveného přídavného materiálu, se používá čistý vzduch zbavený vlhkosti a stlačený na 0,4-0,6 MPa

Stlačený vzduch udělí roztaveným částicím značnou rychlost, což ovlivňuje výslednou kvalitu nanášených vrstev.

Technologické zařízení je velmi jednoduché, určité omezení se týká použití vodivých přídavných materiálů, které se používají ve formě drátů plných, nebo dutých plněných např. karbidy. Vlastnosti vrstev lze ovlivnit velikostí stříkacího proudu, velikostí stříkacího napětí, tlakem rozstříkovacího vzduchu a množstvím nanášeného přídavného materiálu.



Obr. 5 Schéma principu žárového nástřiku elektrickým obloukem [9].

3.1.2 Plazmové stříkání

Způsob nanášení se podobá obloukovému, rozdíl spočívá ve vyšší teplotě. Při plazmovém stříkání je výboj v kontaktu s plazmovým plynem (obvykle argon nebo jiný inertní plyn) s několika procenty plynu zvyšující entalpii (např. H_2, N_2, He), kam se přivádí natavovaný prášek. Elektrický oblouk hoří mezi wolframovou katodou chlazenou vodou a válcovou měděnou anodou, která tvoří zároveň trysku plazmového hořáku, která zaškrcuje oblouk, zvyšuje se tak hustota energie, teplota a vzniká plazma. U obloukového nanášení je oblouk ve styku s atmosférickým vzduchem a dochází k utavování elektrod. Tím není zaručeno přesné nanášení, proto se plazmovým stříkání dosahuje vyšší kvality nanesených povlaků.

Plazmový plyn je do hořáku vpouštěn axiálně a na druhém konci vystupuje plazma s vysokou teplotou a entalpií. Teplota se pohybuje až do $30000\text{ }^{\circ}\text{C}$, což znamená, že můžeme použít materiály s vysokou teplotou tání. Nejčastěji prášek se přivádí do proudu plazmatu, který ho vysokou rychlostí roztaví, a dojde ke strhávání kapiček směrem k substrátu, kde dopadá a tuhne. Výsledkem je lamelární vrstva (obr. 8)

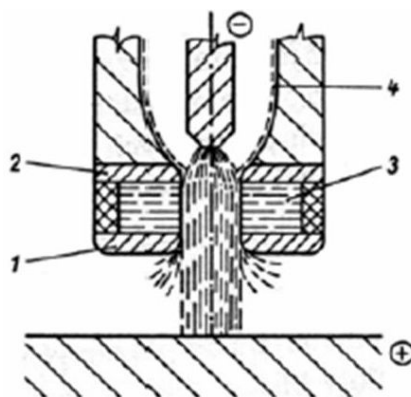
Základní stavební jednotkou nástřiku je tzv. splat, což je lamela vzniklá po ztuhnutí roztavených částic prášku na podložce [11].

Vysoká teplota může být v některých případech i nevýhodou, protože může způsobit oxidaci, fázové změny nebo vyhořívání některých prvků nanášeného materiálu.

Dynamický účinek plazmového paprsku způsobuje, že výstupní rychlost paprsku dosahuje vysokých hodnot (až 3000 m/s) [9]. Rychlost plazmového paprsku je závislá na použitém plazmovém plynu. Při žárovém nástřiku tedy není zapotřebí používat stlačený vzduch pro urychlení částic nanášeného materiálu.

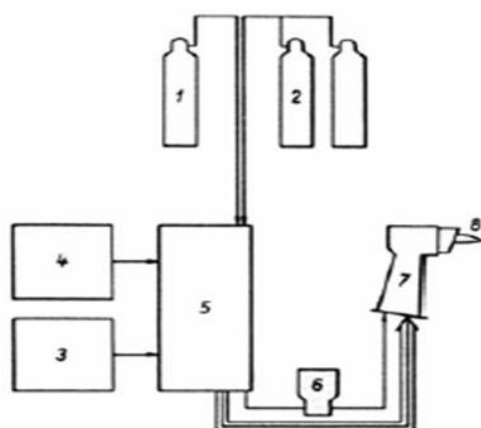
Vlastnosti nanášení vrstev lze ovlivňovat velikostí plazmového proudu (elektrody jsou napojeny na zdroj stejnosměrného proudu), velikostí napětí plazmového paprsku, množstvím plazmového plynu, množstvím dopravního plynu, množstvím nanášeného přídavného materiálu a vzdáleností nástřiku.

Výstup částic přídavného materiálu do plazmového paprsku by byl nejvýhodnější v ose plazmového paprsku, ale ve skutečnosti je realizován jako boční přívod před ústím plazmového hořáku.



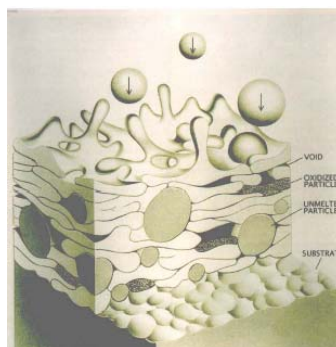
Obr. 6 Plazmový hořák [9]

1,2 - měděná tryska, 3 - stabilizační komora, 4 - elektrodová komora



1,2 - tlakové nádoby s plazmovými plyny
3,4 - zdroj elektrického proudu
5 - ovládací a regulační jednotka
6 - podávací zařízení přídavného
7 - plazmový hořák
8 - plazmový paprsek

Obr. 7 Schéma principu žárového nástřiku plazmou [9]



Obr. 8 Proces formování termického nástřiku [11]

3.1.3 Fyzikální depozice vrstev – metody PVD

Metoda PVD (Physical Vapour Deposition = fyzikální napařování) je charakteristická nízkými pracovními teplotami (podle některých údajů pod 600 °C, 350 °C nebo dokonce 180 °C) Tato metoda byla původně vyvinuta pro povlakování nástrojů z rychlořezných ocelí (nízká teplota zaručuje, že nedojde k tepelnému ovlivnění materiálu), v současné době je ve velkém rozsahu používána i u břitových destiček ze slinutých karbidů, určených pro přerušovaný řez. Vytváří tlaková zbytková napětí v povlaku, nemá nepříznivý vliv na vlastnosti podkladu a je schopna povlakovat i ostré hrany. Na druhé straně vyžaduje mnohem důkladnější přípravu povrchu vzorku před povlakováním (odmašťování, čištění) a má směrový účinek (plochy, které jsou odvrácené od místa odpařování povlakového kovu, by bez neustálého pohybu vzorku zůstaly zcela bez povlaku). K dalším nevýhodám patří tenká vrstva (kolem 5 μm) [7].

Fyzikální proces povlakování probíhá ve středním až vysokém vakuu, tj. při tlaku pod 1 Pa. Při *napařování* (obr. 14) je čistý kov napojen na katodu, odpařován v komoře, která je anodou, pomocí elektrického oblouku, svazkem elektronů, nebo klasickým odporovým ohřevem. Nanášená látka je lokálně natavována, odpařována a ionizována. Katoda zůstává pevná a natavuje se jen v místě katodové skvrny výbojem o průměru cca 0,1 mm, který se po jejím povrchu pohybuje (obr.10, 11, 12). Pohyb lze magnetickým polem usměrnit (řízený oblouk), čímž se zvýší kvalita vrstev i využití terče.

Emitované atomární částice reagují s atmosférou komory, kterou tvoří inertní a reaktivní plyn (např. Ar a N₂) a s tepelnou energií 0,1 - 0,5 eV dopadají na povrch

substrátu, kde se usazují ve formě tenké vrstvy homogenního povlaku, pevně adhezně spojeného s podkladem [7].

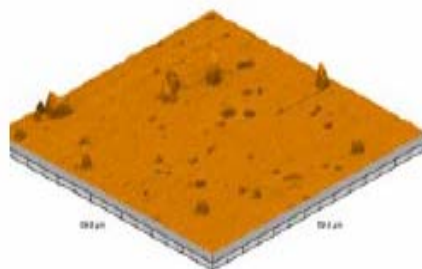
Naprašování (obr. 15) využívá elektrického výboje v plynné atmosféře komory, při kterém vznikají kationty (kladné ionty), které bombardují katodu z čistého kovu, na níž je připojen záporný pól elektrického napětí 0,5 - 5,0 kV.

Vysoká kinetická energie iontů uvolní z terče čistého kovu částice potřebného chemického složení (závisí na použitém kovu a složení plynné atmosféry), které se následně usazují na povrchu substrátu [7].

Iontová implantace (obr. 16) je kombinací *naprašování* a *napařování*. Protože je mezi substrátem (katoda, záporný potenciál 50 až 1000 V) a odpařovačem vytvořeno silné elektrické pole (rozdíl potenciálů 10^4 V a více), dochází k elektrickému výboji v plynné atmosféře, který ionizuje částice plynu i odpařené částice čistého kovu. Reakcí iontů vzniká povlak, který se usazuje na povrchu předmětů vsázky.

Daná metoda je důsledkem plazmaticky aktivovaného procesu charakteristická zvýšeným podílem iontů v toku materiálu [7].

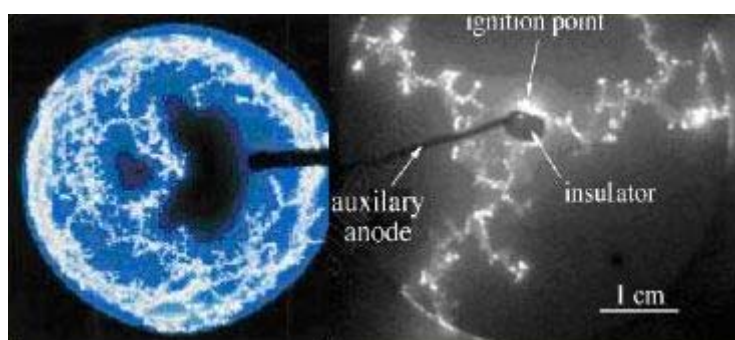
K nevýhodám všech výše uvedených metod PVD patří relativně složitý vakuový systém a požadavek pohybovat povlakovanými předměty, aby bylo zaručeno rovnoměrné ukládání povlaku po celém jejich povrchu. Tento požadavek souvisí s tzv. stínovým efektem, který u dané metody způsobuje, že na plochách, které neleží ve směru pohybu odpařovaných částí, se vytváří nedokonalá vrstva povlaku, případně se povlak vůbec nevytvoří). Mezi výhody lze zařadit možnost povlakování ostrých hran (tedy i tzv. ostře provedeného ostří nástroje s poloměrem zaoblení pod 20 μm) [7].



Obr. 9 Drsnost vrstev připravovaných obloukovým napařováním (tloušťka vrstvy 2,5 μm) [10]



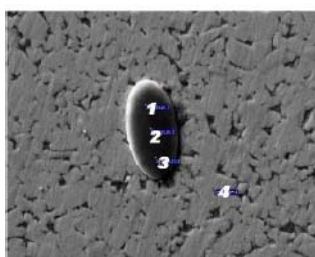
Obr. 10 Schéma katodové skvrny [10]



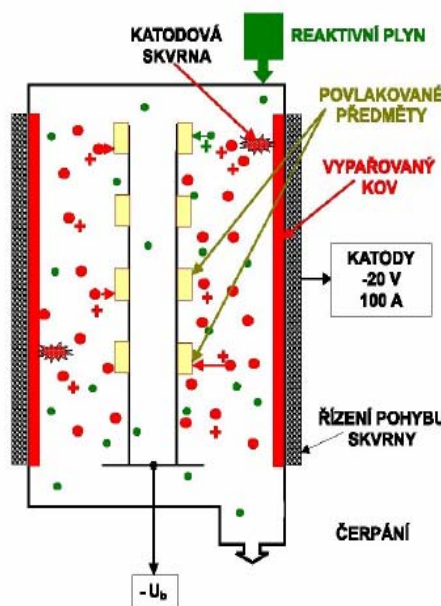
Obr.11 Pohyb katodové skvrny [10]



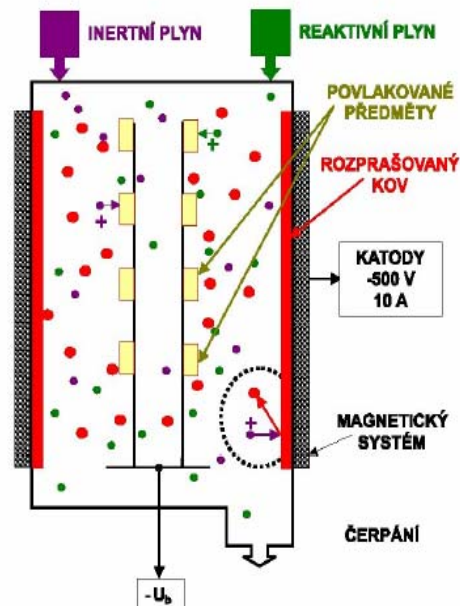
Obr.12 Kráter po oblouku na povrchu katody [10]



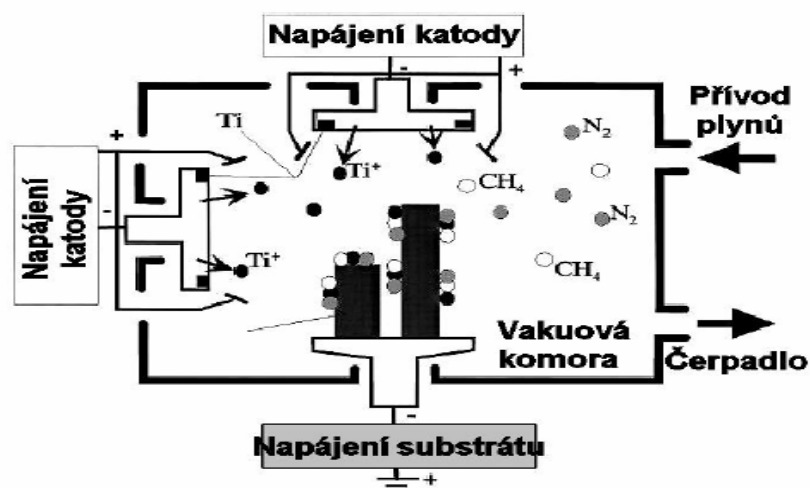
Obr. 13 Makročástice titanu emitované z katod [10]



Obr. 14 Napařování [7]



Obr. 15 Naprašování [7]



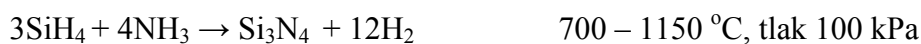
Obr. 16 Iontová implantace [7]

3.1.4 Chemická depozice vrstev – metody CVD

Metoda CVD (Chemical Vapour Deposition = chemické napařování z plynné fáze - obr. 18) probíhá za vysokých teplot (900 – 1200 °C), tato metoda byla až do začátku 90. let 20. století hlavní metodou povlakování slinutých karbidů. K jejím výhodám patří výborná adheze mezi podkladem a povlakem, možnost nanesení vrstev o větší tloušťce (10-13 μm), povlakování předmětů složitějších tvarů, všestranný účinek a variabilita typů povlaku [7].

Za nevýhody lze považovat ovlivnění podkladového materiálu vysokou teplotou, díky snížené ohybové pevnosti nemožnost napovlakovat ostré hrany, vznik zbytkových tahových napětí v povlaku, vysoká energetická náročnost, dlouhý pracovní cyklus (dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice) a ekologické problémy (používají se chemikálie, které nesmí uniknout do ovzduší).

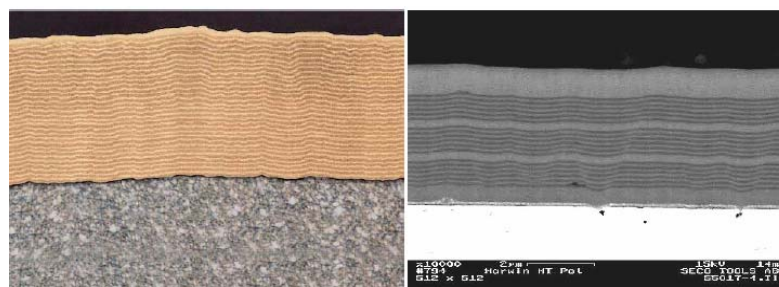
Chemický proces povlakování je založen na reakci plynných chemických sloučenin v bezprostřední blízkosti povrchu podkladového materiálu a následném uložení produktů reakce na tomto povrchu. Základním požadavkem přitom je, aby výchozí plyny obsahovaly stabilní, ale přitom prchavou sloučeninu, která se v důsledku přivedení energie (ohřevem, plazmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládá (např. kovový halogenid, TiCl_4). Produkty jejího rozkladu jsou pak ukládány na ohřátý povrch povlakovaného předmětu a působí zde jako katalyzátor. Aby proběhla požadovaná reakce (vytvořená vrstvy povlaku), musí být v plynech obsažen i nekovový reaktivní plyn (např. N_2 , NH_4 , CH_4) [7].



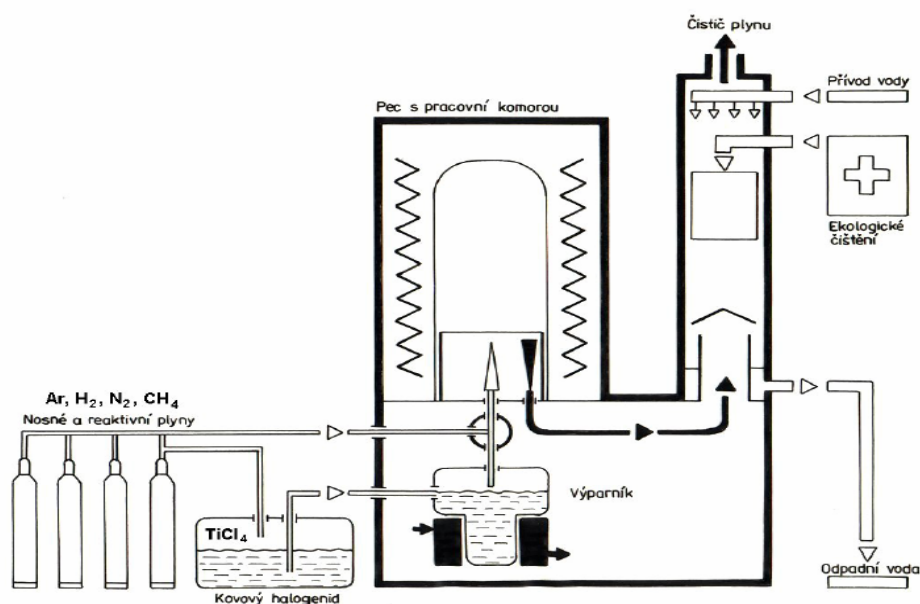
Poměrně velkým procentem je v přiváděných plynech zastoupeny též nosný plyn (např. Ar , H_2), který dopravuje danou směs plynů k povlakovanému předmětu, umožňuje řízení celého procesu a výrazně ovlivňuje rychlost růstu vrstvy povlaku.

Cíleným řízením obsahu plynné směsi (druh a množství jednotlivých složek) v čase lze dosáhnout plynulé změny ve složení povlakové vrstvy a vytvářet tak multivrstvé povlaky čtvrté generace ¹⁾ [7].

¹⁾ Povlaky čtvrté generace jsou speciální vícevrstvé povlaky (velmi často i více než 10 vrstev a mezivrstev) s méně či více výraznými přechody mezi jednotlivými vrstvami. Výroba takového povlaku je umožněna cíleným řízením atmosféry v povlakovacím zařízení, podle potřeb technologického postupu povlakování. Řazení vrstev odpovídá jejich vlastnostem tak, že jako první jsou na podklad obvykle nanášeny vrstvy s lepší přilnavostí k podkladu, které mají relativně nižší odolnost proti opotřebení a jako poslední jsou nanášeny vrstvy, které nemusí mít dobrou přilnavost k podkladu. Nejčastěji bývají jednotlivé vrstvy řazeny v tomto pořadí (od podkladu k povrchu) TiC - Al_2O_3 , TiC - TiN , TiC - TiCN , TiC - Al_2O_3 - TiN , TiCN - Al_2O_3 - Ti , (lze je vytvořit metodou CVD ale i metodou PVD).



Obr. 17 Povlaky 4. generace [7]



Obr. 18 Princip povlakovací zařízení metodou CVD [7]

3.1.5 Plazmochemická depozice vrstev – metody PECVD

PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) je kombinací chemických a fyzikálních procesů, jedná se v podstatě o přechod mezi CVD a PVD. Tato metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů, především pro depozici nitridu křemíku [1].

Největším rozdílem oproti metodě CVD a také výhodou je nižší teplota procesu (vytváření povlaků lze už za pokojových teplot), přičemž se nemění princip, tj. vytváření povlaku z plynné fáze. To byl jeden z nejhlavnějších důvodů, proč se tato metoda vyvinula. Touto metodou dochází k vytváření povlaků pomocí plazmy, kdežto chemická CVD je metodou bezplazmovou.

Tato plazmochemická metoda je založena na procesu probíhající v plazmatu za sníženého tlaku $10^0 - 10^3$ Pa, na zvýšení energie plynné atmosféry v povlakovací komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji.

Takto chemicky aktivovaná plazma umožňuje snížit teplotu potřebnou pro ukládání povlaku na povrchu substrátu. Plazmu lze vytvořit pomocí vnějšího elektrického napájecího zdroje (nízkofrekvenční střídavé napětí, vysokofrekvenční střídavé napětí, stejnosměrné napětí, pulzní stejnosměrné napětí). Za nejvýhodnější je považována pulzní metoda, u které je vysoké stejnosměrné napětí přiváděno na katodu ve formě pečlivě řízeného sledu pulzů.

Pulzy zapálí plazmu bez nebezpečí vzniku elektrických oblouků. V důsledku možnosti řízení jejich délky a přestávek mezi nimi lze užít právě takové urychlující napětí, které postačuje pro vytvoření povlaku s požadovanými parametry a nezpůsobuje přitom příliš vysoký ohřev substrátu [6], [7].

Díky tomu, že proces probíhá při nižší teplotě než u CVD, můžeme pro depozici použít i substráty s nízkou teplotou tání, např. hliník nebo organické polymery. Díky nízké teplotě depozice je potlačen vliv rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a filmu. Při nízké teplotě vznikají amorfni nebo polykrystalické vrstvy, které mají často velmi výhodné vlastnosti [6], [7].

Tabulka 1 – Porovnání metod

Teplota depozice (°C)

	CVD	PECVD
Nitrid křemíku	900	300
Oxid křemičitý	800-1100	300
Karbid titanu	900-1100	500
Nitrid titanu	900-1100	500

Tabulka 2 – Příklady použití

Materiál	Prekurzor	Teplota [°C]	Využití
α -Si	$\text{SiH}_4\text{--H}_2$	250	Polovodiče, solární články
Si_3N_4	$\text{SiH}_4\text{--H}_2\text{--NH}_3$	300	pasivace
boro-fosfo-silikáty	$\text{SiH}_4\text{--TEOS--B}_2\text{H}_6\text{--PH}_3$	355	pasivace
WSi_2	$\text{WF}_6\text{--SiH}_4$	230	vodiče v integr. obvodech
TiSi_2	$\text{TiCl}_4\text{--SiH}_4$	380–450	vodiče v integr. obvodech

Pomocí PECVD je obtížné získat materiál o vysoké čistotě. Často jsou v depozitu zachyceny vedlejší produkty nebo stopy plynu (H_2 , O_2 ,...). Někdy se ovšem jedná o výhodu, protože např. křemík užívaný v solárních článcích má lepší optoelektrické vlastnosti, pokud obsahuje vodík [1].

K vytváření tenkých vrstev se z velké části používají oxidy titanu, které mají široké spektrum vlastností. Oxidy titanu se využívají pro své vhodné vlastnosti jako jsou optické, fotokatalytické, dielektrické, fotoaktivní, ale i tribologické. Zdrojem titanu bývá nejčastěji kovový halogenid chlorid titaničitý ($TiCl_4$). Tato kapalina má potenciál stát se součástí výroby vysoce čistých sloučenin titanu, ale z důvodu ekologie je snaha ho omezit. Proto se nahrazuje metalorganickými sloučeninami např. titanium tetraisopropoxid (TTIP).

Pro vytvoření plazmy se používá elektrické pole a to buď stejnosměrné, vysokofrekvenční nebo mikrovlnné.

Bylo prokázáno, že při nanášení vrstev čistě tepelnou depozicí CVD, tj. bez použití plazmatu, je plazma klíčová pro vytvoření vrstev za nízkých teplot (pod $250\text{ }^{\circ}C$). Při nízkých teplotách bez plazmatu se nepodařilo vytvořit permanentní mechanicky odolné vrstvy [12]. Na druhé straně při vysokých teplotách není role plazmatu tak významná, vrstvy mají vysokou fotokatalytickou aktivitu a tvoří anatas.

3.2 Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu

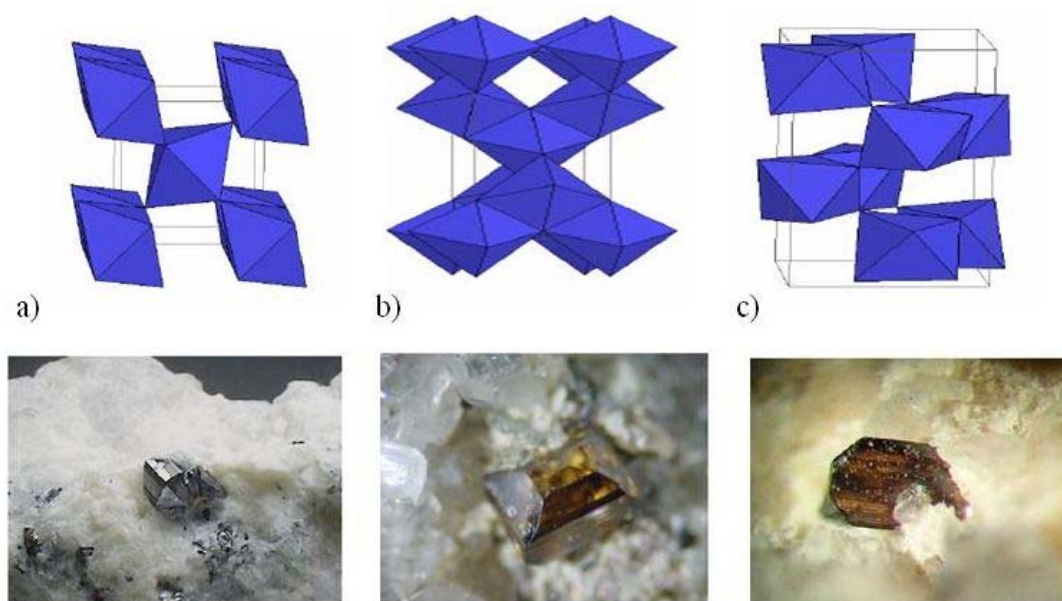
V současné době je věnováno velké úsilí výzkumu a vývoji tenkých vrstev na bázi TiO_x (oxidů titanu), hlavně díky jejich vynikajícím vlastnostem jak optickým, elektrickým a hlavně fotokatalytickým (blíže kapitola 4).

Oxidy titanu se nachází v přírodě zejména jako kysličník titaničitý TiO_2 (titanová běloba), a to v různých podobách – obvykle jako rutil. Oxid titaničitý se výhodně používá jako pigment díky svému jasnému a vysokému indexu lomu (2,7). Díky těmto schopnostem je využíván jako pigment zajišťující bělost a neprůhlednost barev.

Dále je používán jako potravinářské barvivo, přísada do opalovacích krémů a zubních past. Používá se také jako pigment např. pro tetování, ale především k depozici vrstev. Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře.

Atomové číslo 22, atomová váha 47,9. Zdrojem titanu jsou zejména nerosty ilmenit- FeTiO_3 , rutil- TiO_2 , anatas nebo brooklit. Titan je stříbrolílý lehký kov o hustotě $4,49 \text{ g/cm}^3$, bod tání 1670°C , tvárný, pevný a odolný vůči korozi [3].

Nejpoužívanější sloučeninou pro depozici vrstev, avšak ekologicky nevýhodný, je chlorid titaničitý, který se vyrábí chlorováním TiO_2 v šachtových pecích. Chlorid titaničitý uniká v párách a sráží se v kondenzátorech jako nažloutlá kapalina. Dále se čistí a destiluje ($\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} = \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$). Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech základních modifikacích a to v rutilové, anatasové a brooklitové. Rutilová a anatasová mají tetragonální strukturu brooklitová má ortorombickou strukturu. Rutil je stabilní při vysokých teplotách, zatímco anatas za nižších teplot, a při vyšších přechází na rutil. Nejlepší fotokatalytické schopnosti má anatas díky rozdílné struktuře energetických pásů modifikací těchto oxidů. Uvolněné elektrony anatasu mají vyšší redukční schopnost a proto může probíhat redukce molekulárního kyslíku na superoxid, který je důležitý při odbourávání organických sloučenin.



Obr. 19 Mřížka oxidu titanu a jeho přírodní podoba [3]

a) rutil b) anatas c) brooklit

4 Studené atmosférické výboje – bariérové výboje DBD

Teplý elektrický výboj vznikne přiblížením dvou kovových elektrod a zapojením těchto elektrod na zdroj stejnosměrného proudu, čímž dojde k emitaci elektronů z katody. Na své cestě k anodě dochází reagují s molekulami plynu, které rozštěpí na kationty a anionty, poté putují na katodu a anodu a po dopadu dojde k přeměně kinetické energie na teplo. Tato teplota se pohybuje kolem 6000 °C. Teplota lehkých částic (elektronů) a teplota těžkých částic (atomů) je stejná. Toto je typické pro elektrický oblouk, který se využívá např. při elektrodovém sváření, což je nutné k lokálnímu natavení kovu. Toto bylo podrobně popsáno v předcházejícím textu.

Pro nanášení tenkých vrstev je vcelku zbytečná tak vysoká teplota, navíc při depozici nízkoteplotních materiálů, jako jsou např. plasty, je tato teplota nežádoucí. Z tohoto důvodu je lepší studený výboj, který dosahuje teploty kolem 60 °C, což je vhodné pro všechny druhy plastů.

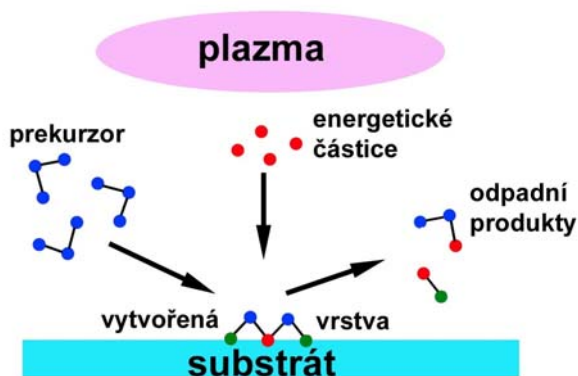
Dielektrický bariérový výboj (DBD – dielectric barrier discharge) je používán jako zdroj nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu [13].

Princip je prakticky shodný s teplým výbojem. Ponecháme-li kovové elektrody, ovšem aspoň na jednu z nich přidáme nějaké dielektrikum, keramiku (korundovou destičku), které tvoří dielektrickou bariéru, a ponecháme-li zdroj stejnosměrného proudu, potom dochází k vysílání elektronů z katody, stejně jako u obloukového výboje, a stejně tak dochází k interakci elektronů s molekulami plynu mezi elektrodami a tyto elektrony putují na anodu, kde ovšem nevyráží další elektrony z kovové elektrody, jak tomu bylo u elektrického výboje, nýbrž dojde k ulpívání elektronů na povrchu dielektrika (keramické destičky) do té doby, až se potenciál na obou elektrodách vyrovná a dojde k zhasnutí výboje. Z tohoto důvodu je nutné využít střídavého zdroje napětí, kde dochází ke změně polarity napětí s každou půlvlnou. Samotný výboj je tvořen mnohými nezávislými mikrovýboji, které si lze představit jako plazmové kanálky. Charakter těchto plazmových kanálků se podobá doutnavému výboji. Vždy vzniknou tehdy, když intenzita elektrického pole dosáhne průrazného napětí. Jak již bylo zmíněno, v oblasti mikrovýboje dochází k hromadění povrchového náboje. To způsobí lokální pokles intenzity, což se projeví zhasnutím

tohoto výboje. Další mikrovýboj už na stejném místě vzniknout nemůže. Po obrácení polarity nahromaděný povrchový náboj z předchozího výboje naopak zvyšuje lokální intenzitu el. pole a dojde ke vzniku mikrovýboje, což je důvod proč tyto výboje vznikají na původních místech. Celý proces se opakuje. V okolí mikrovýbojů tedy vzniká nízkoteplotní nerovnovážná plazma. Ta obsahuje různé chemicky aktivní částice, jako jsou elektrony s vysokou energií, ionty a volné radikály, čehož se využívá např. pro opracování povrchu materiálu nebo k depozici vrstev. Typické pro nerovnovážné plazma je, že teplota lehkých částic (elektronů) je nižší, než teplota těžkých částic (atomů). Je to dáno tím, že atom má větší hmotnost (až 1000 krát) než elektron, to znamená, že nedosáhne takové rychlosti jako elektron ani teploty, a pokud dojde ke zhasnutí výboje, zbrzdí se rychleji než elektron a po opětovném zapálení nedosáhne dostatečné rychlosti, tudíž ani teploty.

Povrch vzorku interaguje s plazmatem pouze do hloubky několika nm a dojde tedy pouze ke změně vlastností povrchu, ale všechny ostatní charakteristiky materiálu zůstanou zachovány. Doba trvání mikrovýboje se pohybuje řádově v desítkách nanosekund a jeho průměr je kolem 0,1 mm [13].

Znamená to tedy, že čím větší bude frekvence střídavého napětí, bude se výboj podobat elektrickému výboji se zdrojem stejnosměrného napětí s tím rozdílem, že teplota bude daleko nižší, což je dáno nižší ionizací a také zhasínáním výboje a opětovným zapálením. Celý proces probíhá za atmosférického tlaku, což je další výhoda oproti výše zmiňovaným metodám, protože se nemusí používat drahé vakuové zařízení, které zvyšuje náklady celého procesu. Schéma depozice vrstev za atmosférického tlaku s odpadními produkty je na obr. 20.



Obr. 20 Princip PECVD metody [15]

Prekurzor např. TTIP (modré body na obrázku) přiváděný na substrát např. z výparníku, může reagovat se substrátem či nečistotami substrátu (zelené body na obrázku) a s energetickými částicemi, které představují excitované částice (červené body na obrázku) z atmosféry, např. kyslík dusík aj. Vytvořená vrstva tudíž není tvořena z čistého TiO_2 .

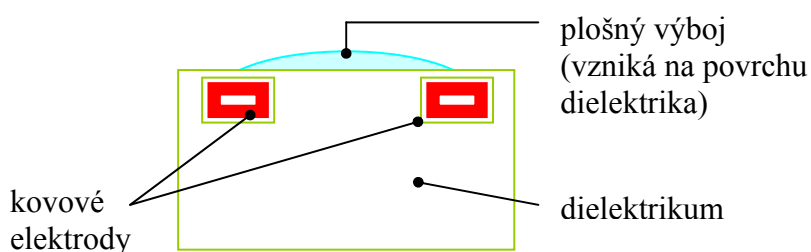
Nevýhodou výboje za atmosférických podmínek je, že tyto podmínky pro vytvoření vrstvy na substrátu nejsou konstantní a závisí na složení atmosféry, které je proměnné.

Podle vzájemného uspořádání elektrod a dielektrické bariéry rozdělujeme DBD na dva základní typy: *plošný výboj (SD)* a *objemový výboj (VD)* - obr. 20, 21.

4.1 Plošný výboj (SD)

Výbojové elektrody mají tvar úzkých pásků a jsou zcela obklopeny dielektrickou bariérou. Výboj hoří jen na povrchu dielektrické bariéry, protože uvnitř dielektrika velikost elektrické intenzity nestačí k zapálení výboje, naopak nad povrchem je intenzita dostatečná k tomu, aby se v plynu vybudil výboj [13].

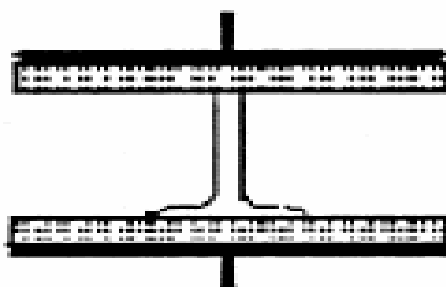
Výhodou plošného výboje je, že generovaná plazma není v přímém styku s kovovými elektrodami a nedochází k jejich poškození [13].



Obr. 21 DBD výboj typu SD

4.2 Objemový výboj (VD)

U této modifikace probíhá výboj mezi dvěma elektrodami, kde na minimálně jedné z nich umístíme dielektrickou bariéru. Výboj mezi jednotlivými elektrodami může probíhat vertikálně nebo horizontálně. Jako dielektrikum se používá korundová destička Al_2O_3 . Tento typ výboje byl využit k depozici vrstev v experimentální části mé bakalářské práce.



Obr. 22 DBD výboj typu VD [14]

5 Fotokatalýza

Oxid titaničitý TiO_2 má schopnost rozkládat organické a jiné látky působením UV záření (světlo o vlnové délce 388 nm). Tento proces se nazývá *fotokatalýza* a oxid titaničitý *fotokatalyzátor*. Dále bylo zjištěno, že působením UV záření se oxid titaničitý chová jako superhydrofilní (tj. supersmáčivý).

Pro praxi by to znamenalo, že např. stěny budov nebo vozovky natřené TiO_2 budou mít samočisticí schopnosti, protože denní světlo bude likvidovat prach, exhalace vozidel apod.

Princip spočívá v reakci TiO_2 s ultrafialovým zářením, které je součástí slunečního záření. TiO_2 funguje jako polovodič, který je chemicky aktivován UV zářením, které je součástí denního světla. Povrchy opatřené touto vrstvou rozkládají nečistoty, chemikálie, toxické plyny, bakterie a jiné organické látky. Navíc kromě fotokatalytických vlastností vykazuje povrch oxidu titaničitého superhydrofilní vlastnosti (téměř nulový kontaktní úhel), což znamená, že nečistoty z povrchu lze snadno omýt vodou a po oplachu se na něm netvoří vodní kapky, ale tenká průhledná vrstva.

Počátek reakce je započat po dopadu slunečního záření na fotokatalyzátor o dostatečné energii. Fotokatalyzátor absorbuje kvantum (elementární množství) záření, čímž vznikne pár elektron-díra. U vodivých materiálů by ihned nastala rekombinace, ovšem u polovodičů je situace jiná, pár elektron-díra existuje delší dobu. Pokud je na povrchu katalyzátoru absorbována vrstva molekuly vody a jsou-li tyto molekuly zoxidovány děrami, vytváří se hydroxilové radikály. Ty mají vysoký oxidační potenciál, díky čemuž pak mohou reagovat s organickými sloučeninami za vzniku volných radikálů [13].

Volný radikál je aktivní skupina atomů, která nemůže existovat samostatně a vyskytuje se jen ve sloučeninách. Tvoří nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron. Molekulární kyslík, jenž má také nespárované elektrony reaguje velmi ochotně s těmito radikály za vzniku organických peroxidových radikálů. Tyto radikály se poté účastní řetězových reakcí, které odbourávají organické sloučeniny až na oxid uhličitý a vodu.

Zjednodušeně lze říci, že vzniklé aktivní radikály „požirají“ veškeré organické struktury a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku, popř. plynné fáze za vzniku neškodných minerálních produktů - v podstatě dojde ke vzniku jednoduchých anorganických sloučenin jako je voda, oxid uhličitý a příslušné minerální kyseliny.

6 Praktická část

6.1 Cíl praktické části

Úkolem praktické části bylo navrhnout zařízení, na kterém bude možné nanášet experimentálně povlaky TiO_2 . Bylo nutné vhodně zvolit procesní parametry tj. vzdálenost elektrod, jejich velikost, tloušťku dielektrické bariéry, průměr trysky a její vzdálenost od elektrod, popřípadě vhodný materiál trysky. Na tomto zařízení bylo třeba nanést vrstvy, zhodnotit jejich vlastnosti (drsnot, morfologii, tloušťku, fotokatalytické vlastnosti). Celá praktická část byla prováděna na Katedře materiálového inženýrství v Laboratoři povrchových technologií.

6.2 Popis zařízení – výroba

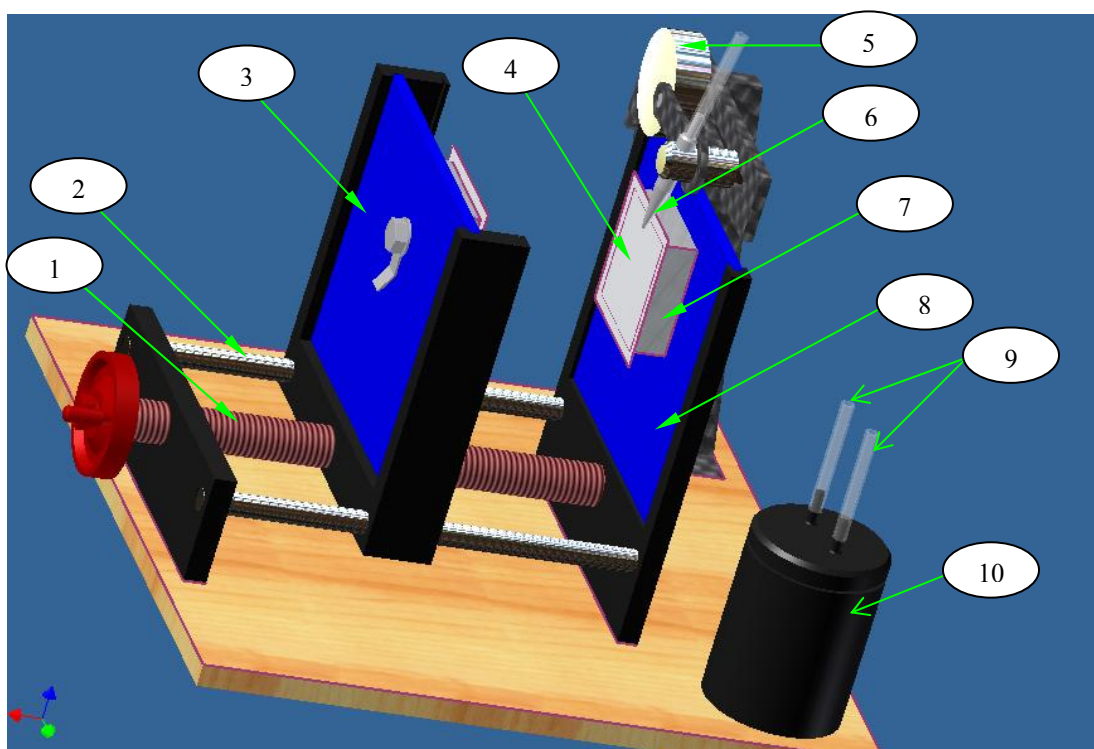
6.2.1 Teoretický návrh zařízení

Zařízení k depozici tenkých vrstev musí umožňovat změnu vzdálenosti jednotlivých elektrod vůči sobě. Je nutné volit elektricky nevodivý materiál pro upevnění kovových elektrod. Elektricky vodivý materiál by způsobil různé svody a vychýlení výboje od požadovaného směru, proto je nutné, aby celé zařízení obsahovalo co nejmenší množství vodivých částí. Minimálně jedna z elektrod musí být pokryta dielektrickou bariérou, čímž docílíme „studeného“ výboje DBD. Upevnění této bariéry na kovovou elektrodu, by mělo být takové, aby se zde nevyskytovaly vzduchové bubliny nebo jiná místa s nízkou dielektrickou pevností, protože by také docházelo k výbojům na opačné straně elektroda-bariéra a vedlo by to ke značným ztrátám. Pohyb desek musí umožnit s jistou přesností rovnoběžnost obou elektrod z důvodu homogenity elektrického pole. Vedení desek s elektrodami a jejich stabilitu umožní např. závitová nebo šneková tyč s vhodným tvarovým vedením (ploché, prizmatické). Dále je důležité, aby zařízení umožňovalo přívod prekurzoru do trysky, která bude konat přímočarý vratný pohyb. Nutný cyklický pohyb trysky umožní rovnoměrnější nanesení vrstvy na substrát.

Vzdálenost trysky od substrátu musí být konstantní a to opět z důvodu rovnoměrného nanášení. Materiál trysky je nutno volit z elektricky nevodivého materiálu. Musí být umožněna snadná montáž trysky.

Dále je nutné zvolit vhodný tvar trysky, aby nedocházelo k jejímu ucpávání a změně průtoku prekursoru, popřípadně by bylo vhodné zajistit snadné čištění trysky a nastavení její polohy vůči substrátu. Na základě tohoto teoretického návrhu jsem vytvořil 3D model v softwaru Inventor (obr.23).

6.2.2 Model



Obr.23 3D Model depozičního zařízení v softwaru Inventor

- 1 - závitová tyč
- 2 - válcové vedení desek
- 3 - posuvná deska s elektrodou
- 4 - keramická bariéra
- 5 - klikový mechanismus
- 6 - tryska
- 7 - kovová elektroda
- 8 - pevná deska
- 9 - přívod hnacího plynu do výparníku a vývod prekursoru k trysce
- 10 - výparník

Navržené zařízení je složeno ze základové desky na kterém je připevněn rám pro uchycení nepohyblivé desky s kovovou elektrodou, na které se upevní keramická destička jako bariéra. Naproti této desce je druhá, opět s kovovou elektrodou a upevněnou keramickou destičkou. Deska s elektrodou je uložena v rámu, který se pohybuje prostřednictvím závitové tyče. Stabilita pohyblivého rámu s deskou je zprostředkována válcovým vedením. Přívod prekursoru je umožněn plastovou hadičkou s ukončenou tryskou, která je vyrobena z elektricky nevodivého materiálu.

Tryska je uchycena v držáku pouhým nasunutím do otvoru. Cyklický pohyb trysky je zprostředkován mechanickým zařízením na principu klikového mechanismu. 3D model ve více polohách je uveden v příloze 2.

6.2.3 Výroba zařízení

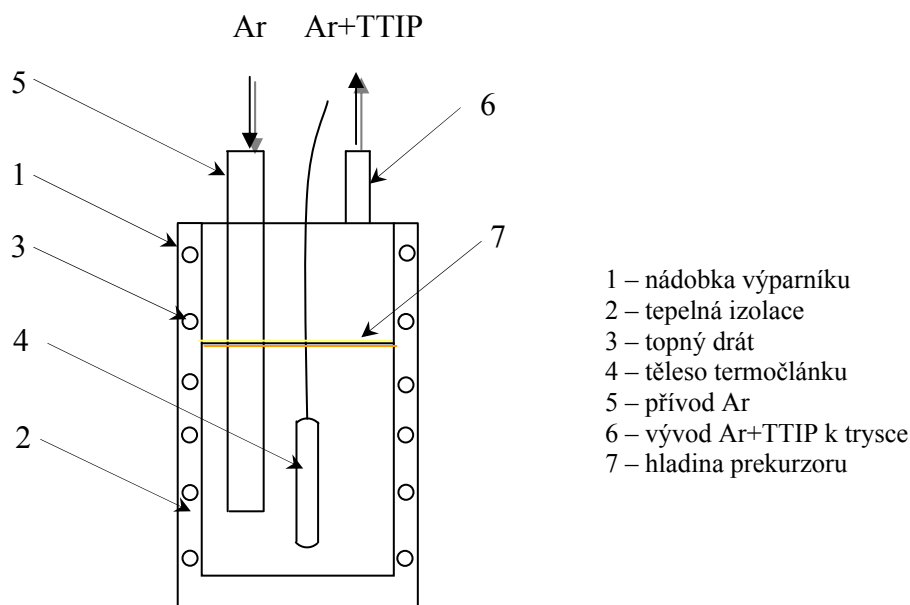
Na základě teoretického rozboru zařízení a 3D modelu bylo vyrobeno funkční testovací zařízení, na kterém proběhla vlastní depozice vrstev.

Pro experiment byly vyrobeny plastové desky o rozměrech 100x150 mm o tloušťce 5 mm. Jejich vzájemný pohyb byl pro zjednodušení zprostředkován připevněním obou desek k čelistem svěráku. Přívod prekursoru byl umožněn plastovou hadičkou o průměru 4 mm, která je ukončena plastovou tryskou o průměru 0,4 mm a 1,3 mm.

Elektrody vyrobené ze slitiny hliníku o rozměrech 38x38 mm s tloušťkou 8,5 mm, byly připevněny k plastovým deskám. Na tyto elektrody se připevnila keramické destičky z Al_2O_3 (umělý korund), které plnily funkci dielektrické bariéry o rozměrech 50x50 mm s tloušťkou 0,75 mm.

Nad elektrodami byl umístěn výškově stavitelný cyklický přívod prekursoru na principu klikového mechanismu (obr. 44). K transportu prekursoru byl použit výparník s jehlovým škrtícím ventilem s regulací množství přívodu prekursoru mezi elektrody. Jako hnací plyn byl použit inertní plyn argon.

Tepelně odizolovaná nádobka výparníku byla ohřívána topným tělesem napojeným na zdroj-transformátor se vstupním střídavým napětím 220 V a výstupním 110 V. Teplota byla monitorována na displeji řídicí jednotky výparníku termočlánkem vloženým přímo do nádoby výparníku. Schéma výparníku je na obr. 24



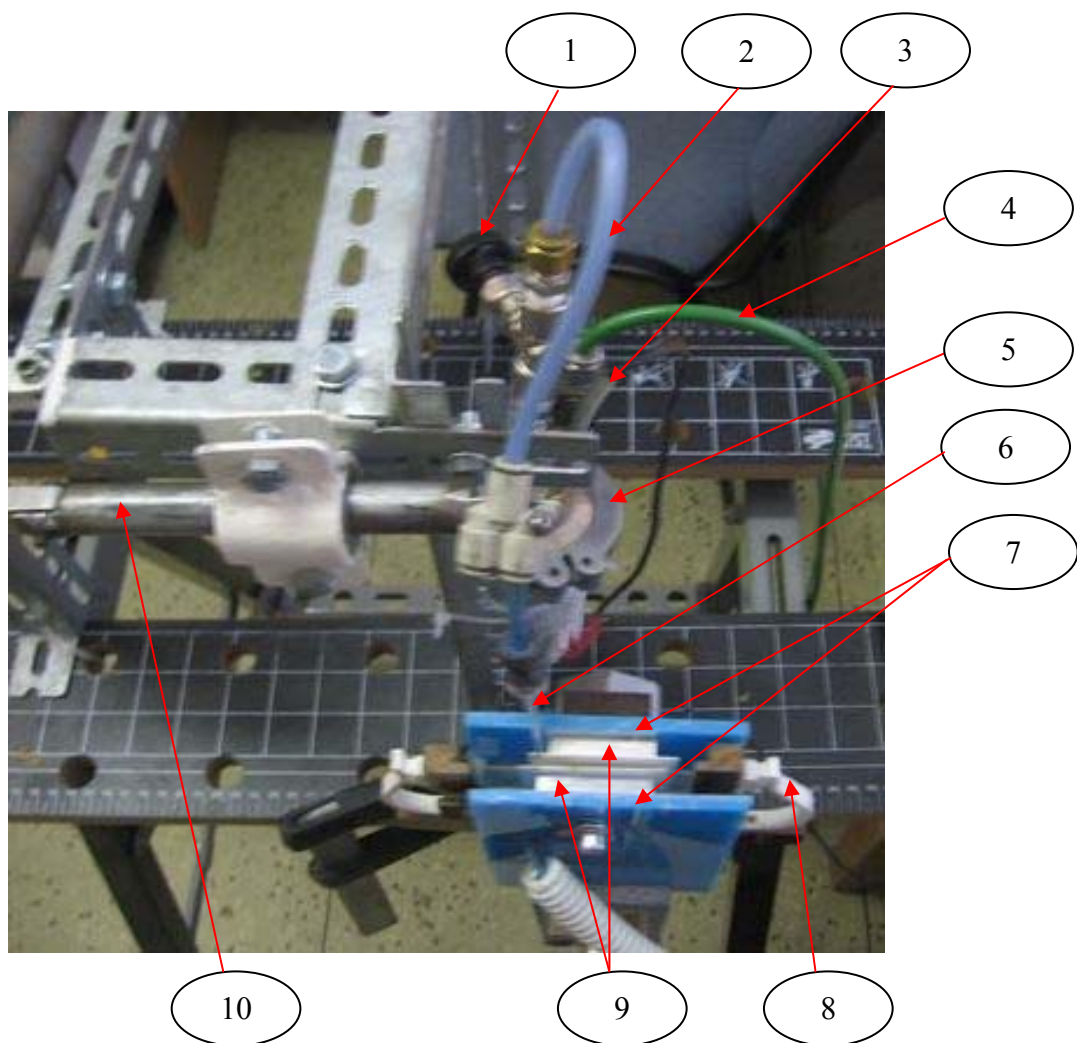
Obr.24 Výparník

Jako zdroj napětí potřebný k výboji byl použit autotransformátor *Metrel* typ: *HSN 0203* zapojený do sítě střídavého napětí 230V a výkonem 1,82 kVA. Napětí bylo možné regulovat v rozsahu 0 – 260 V.

Křemíkové polovodičové diody se postaraly o usměrnění střídavého proudu na stejnosměrný, který je vhodný pro tranzistory frekvenčního měniče, které toto napětí rozkmitají na vysokou frekvenci. Dále jako poslední stupeň je zařazen vysokonapěťový transformátor, který uskuteční transformaci napětí 1:100, což znamená, že mezi elektrodami se vyskytuje vysokofrekvenční napětí vhodné k DBD.

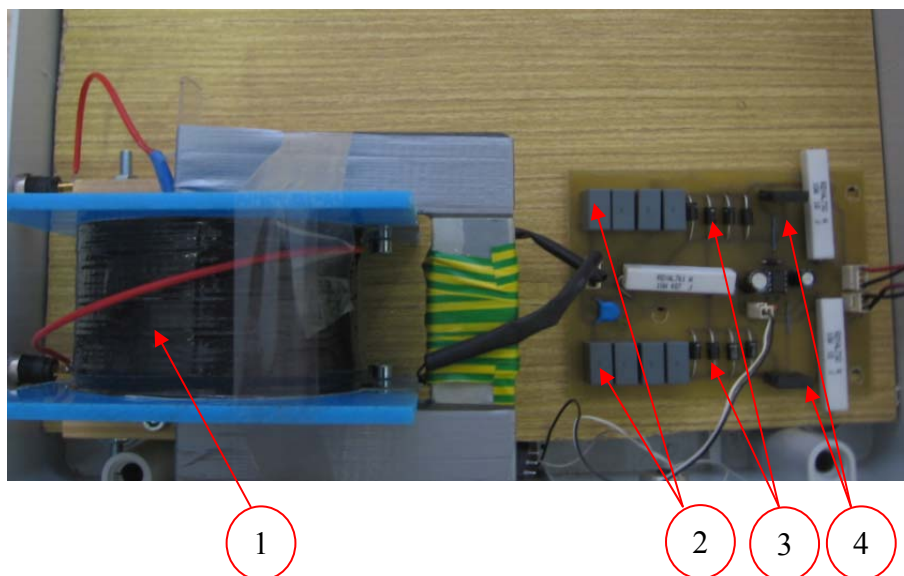
Frekvenční měnič společně s vysokonapěťovým transformátorem byl sestaven na Katedře materiálu Ing. Ondřejem Hedánkem.

K měření elektrických parametrů byl použit *Multimetr Digint 6¹/₂ Agilent 34401A* a *Multimeter metex M-4650CR*. K měření frekvence byl použit osciloskop *Tektronix TDS 1002*. Celé zařízení je na obr. 25, 26, 27 a schéma aparatury na obr. 28 s měřicím zařízením na obr. 29.



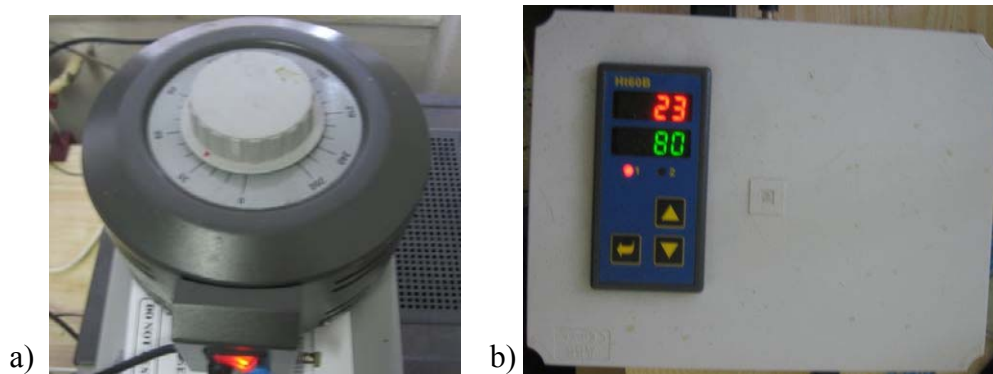
Obr.25 Testovací zařízení k depozici vrstev za atmosférického tlaku

- 1 - jehlový škrťací ventil přívodu prekurzoru
- 2 - hadička přivádějící prekurzor k trysce
- 3 - měření teploty – kabel od termočlánku k teploměru
- 4 - přívod argonu do výparníku
- 5 - výparník
- 6 - tryska – foukání prekurzoru mezi elektrody
- 7 - plastové desky s elektrodami
- 8 - držák povlakovaného vzorku
- 9 - kovové elektrody s dielektrickou bariérou
- 10 - tyč-pístnice umožňující cyklický pohyb trysky



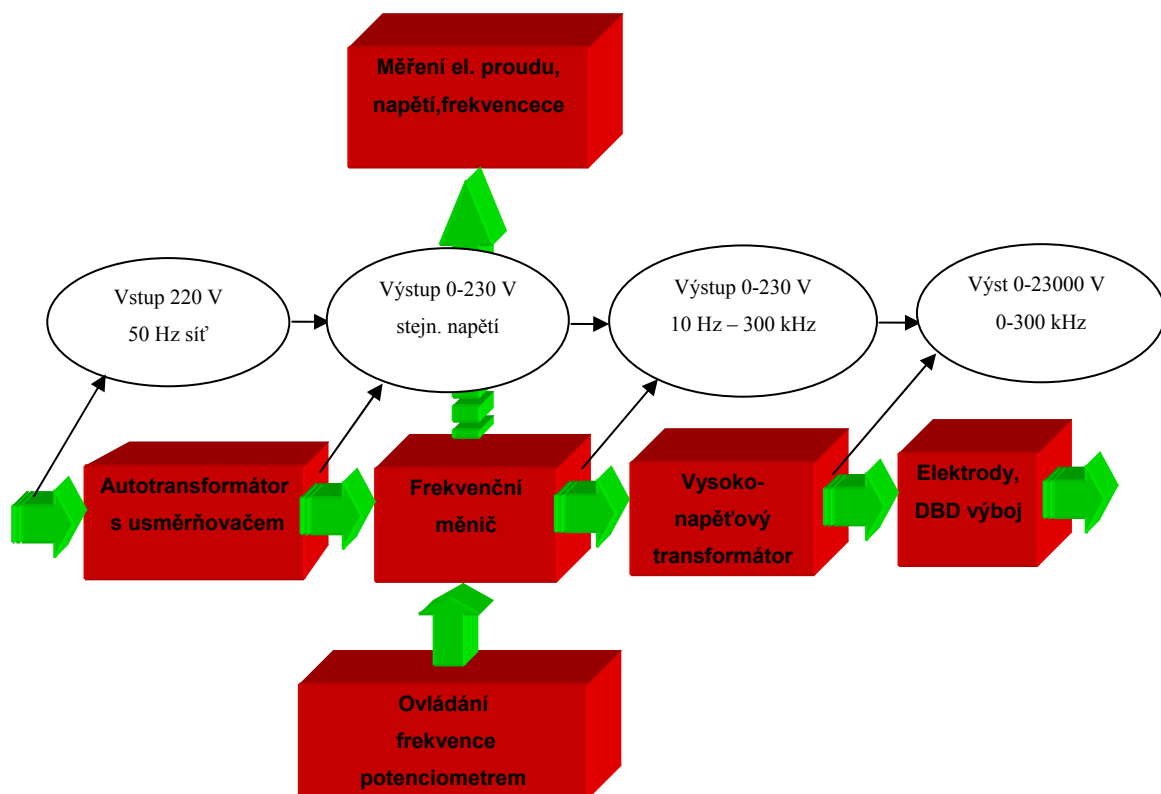
Obr. 26 Vysokonapěťový transformátor s frekvenčním měničem

- 1 - vysokonapěťový transformátor
- 2 - kondenzátor frekvenčního měniče
- 3 - křemíkové diody frekvenčního měniče
- 4 - tranzistory frekvenčního měniče

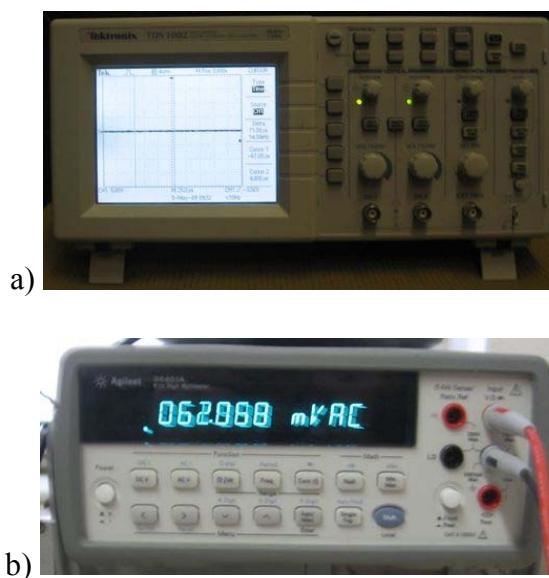


Obr.27 Autotransformátor s usměrňovačem a zdroj s termočlánkem
k ohřevu prekursoru ve výparníku

a) autotransformátor b) řídicí jednotka výparníku s PID regulátorem

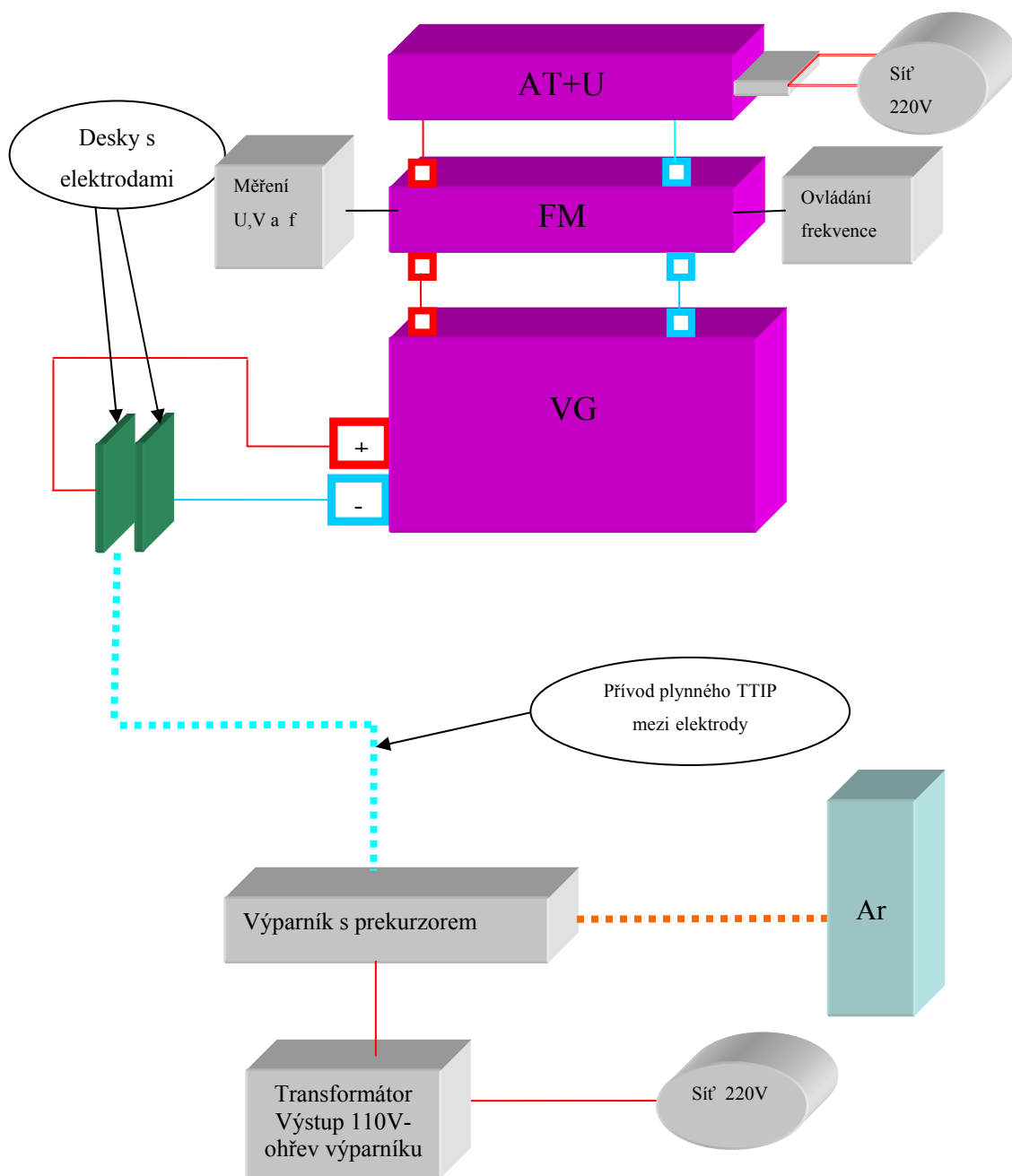


Obr.28 Schématický popis aparatury



Obr.29 Měřicí zařízení

a) Osciloskop Tektronix TDS 1002 b) Multimeter digit $6\frac{1}{2}$ max.60 MHz



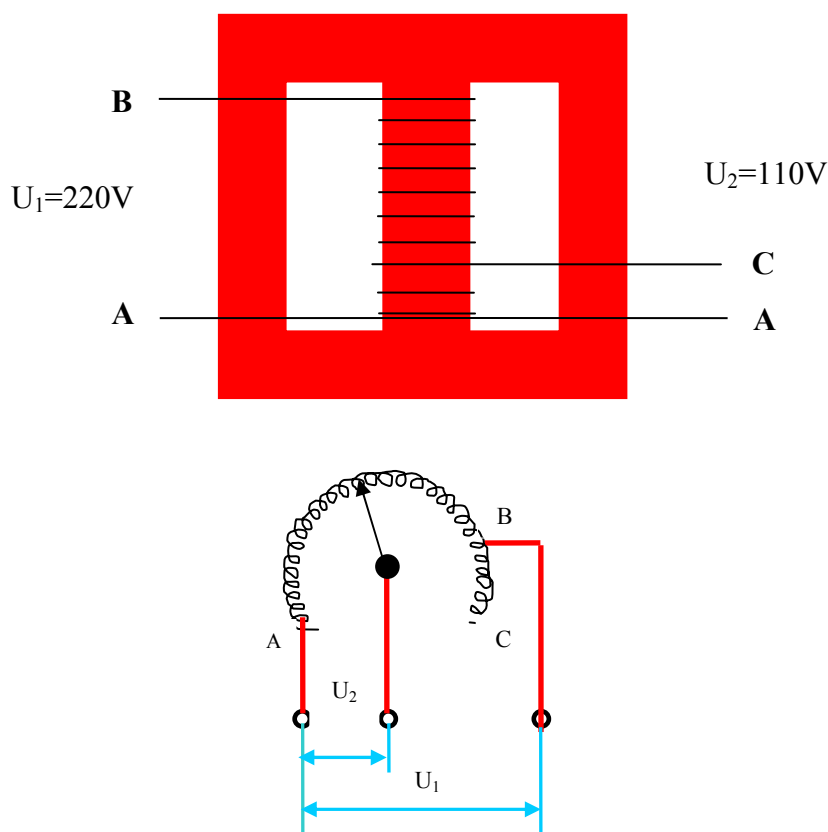
Obr.30 Úplné schéma aparatury pro DBD výboj

AT+U – autotransformátor s usměrňovačem, FM – frekvenční měnič,
 VG – vysokonapěťový generátor, Ar – argon – vháněný pod tlakem do výparníku

6.3 Průběh experimentu

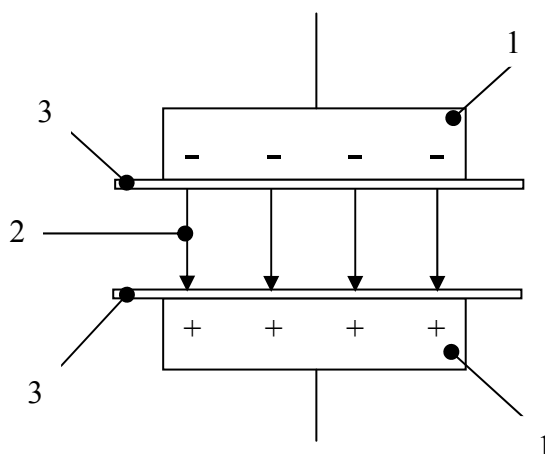
V první fázi experimentu byla sestavena elektrická část aparatury Ing. O. Hedánkem. O usměrnění střídavého elektrického proudu ze sítě se postaraly polovodičové diody autotransformátoru. Autotransformátor je druh transformátoru, který má jen jediné vinutí. Podstatou činnosti autotransformátoru však není vzájemná indukce, ale vlastní indukce. Jedno jediné vinutí je rozdělené na primární a sekundární vinutí. Primární vinutí tvoří cívka mezi svorkami A a B. Část tohoto primárního vinutí tvoří sekundární vinutí mezi svorkami A a C (obr. 31).

Autotransformátor je konstruován tak, že posuvným dotykem můžeme plynule zmenšovat nebo do určité míry zvětšovat napětí na sekundárních svorkách. Je-li běžec v poloze B, pak se sekundární napětí U_2 rovná primárnímu napětí U_1 . Otáčíme-li běžcem k poloze C, pak se sekundární napětí oproti primárnímu napětí zvyšuje. Tím dochází k regulaci napětí.



Obr. 31 Autotransformátor

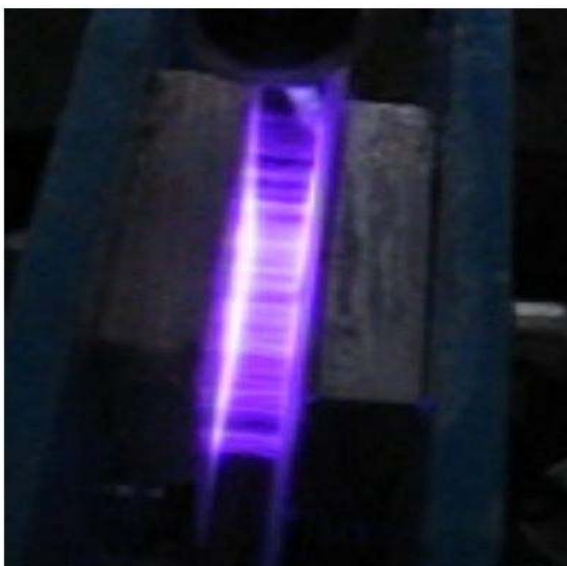
V další kroku došlo k ustavení vzdálenosti elektrod. Na elektrody vyrobené ze slitiny hliníku byly provizorně upevněny oboustrannou lepicí páskou keramické destičky z Al_2O_3 jako dielektrické bariéry (obr. 32). Dále jsem vyzkoušel výboj mezi elektrodami pouze s jednou dielektrickou bariérou. Druhou bariéru by tvořil substrát, který by se posouval ve výboji mezi elektrodami.



Obr.32 Kovové elektrody s dielektrickou bariérou

1 - kovová elektroda z Al slitiny, 2 - filamentární výboje, 3 - dielektrická bariéra (destička z korundu)

Elektrody pouze s jednou bariérou vykazovaly nerovnoměrný výboj. Docházelo k výbojům převážně na hranách bezbariérové elektrody. Pro depozici vrstev byla zvolena dielektrická tenká bariéra o tloušťce 0,75 mm a vzdálenost elektrod se pohybovala mezi 4,5–5,5 mm. Vzdálenost elektrod byla zvolena s ohledem na přívod prekurzoru tryskou mezi obě elektrody a s ohledem na tloušťku bariéry. Bylo nutné vzdálenost zvolit tak, abychom pohodlně nastavili správnou polohu trysky k napovlakovanému substrátu. Větší vzdálenost elektrod zmenšuje kapacitu, která je dále závislá na permeabilitě prostředí (μ). Se zmenšující se kapacitou se zvětšuje impedance střídavého proudu a naopak při menší vzdálenosti se kapacita zvětšuje a zmenšuje impedance. K této vzdálenosti bylo zapotřebí zvolit vstupní napětí (posuvný dotyk autotransformátoru) do vysokonapěťového transformátoru. Pro experiment jsme zvolili vstupní napětí 60 V, takže výstupní napětí (napětí z vysokonapěťového transformátoru = napětí na elektrodách) se „vyšplhalo“ na 6000 V. Frekvence byla naladěna v závislosti na vzdálenosti elektrod a napětí na 5,36 kHz. Takto nastavené zařízení se nejdříve vyzkoušelo bez vhánění prekurzoru. Vznikly namodralé filamentární mikrovýboje. Ukázka výboje je na obr. 33.



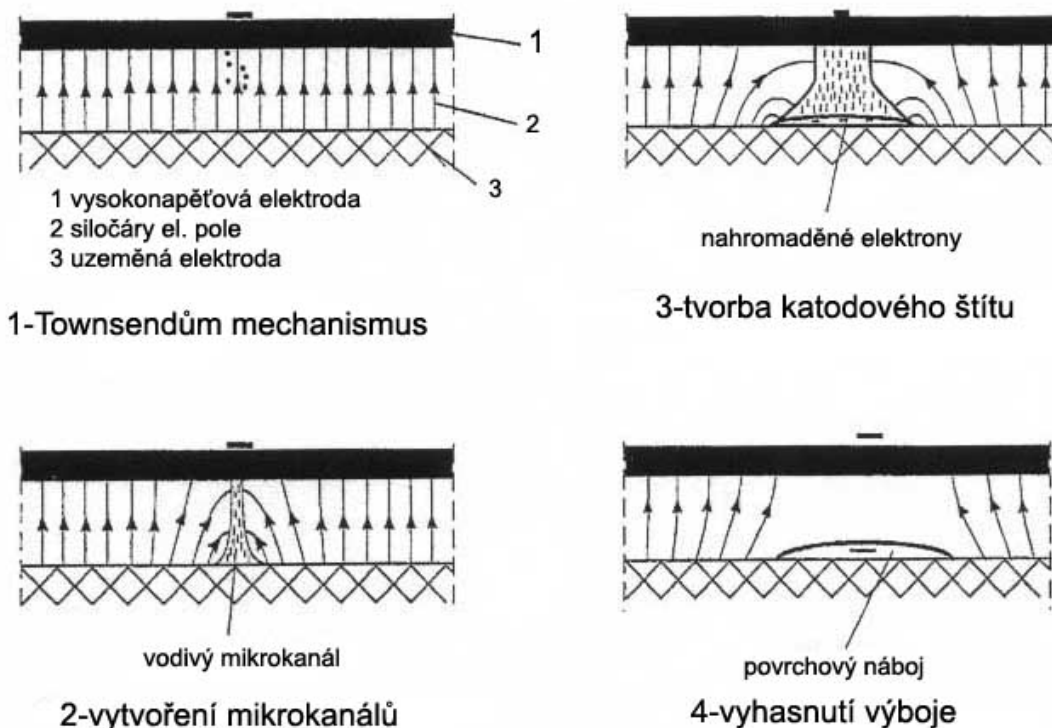
Obr.33 Filamentární výboj za atmosférického tlaku

Předpokládá se, že se poloměr mikrovýbojů, pohybuje kolem $100\ \mu\text{m}$, které se rozšiřují v dolní části na poloměrem cca $0,5\text{cm}$ [5]. Tato vlákna jsou náhodně umístěna na zpracovávaném materiálu. Výboj je zahájen Townsendovým mechanismem [5]. Počet elektronů exponenciálně roste, aniž by došlo k narušení elektrického pole. Jakmile je počet elektronů dostatečný, dojde k průrazu a vytvoření vodivého mikrokánalu. Množství energie a průběh výbojů je závislý na dielektriku. Pokud bychom použili např. místo korundového dielektrika destičku z běžného křemičitého skla (sodnovápenaté), dojde k jeho průrazu z důvodu nehomogenity složení.

V další fázi dochází k hromadění elektronů na povrchu dielektrické bariéry. Vytvoří se katodový štít, čímž se oslabuje elektrické pole a v této chvíli dosahuje proud maxima. Jakmile dojde k zeslabení intenzity elektrického pole pod určitou hodnotu, dochází k zhasnutí výboje. Náboje na dielektriku zůstávají nahromaděné a pokud použijeme vysokou frekvenci a malé napětí nastává tzv. paměťový efekt, což znamená, že vznik dalších mikrovýbojů nastává na stejném místě a filamenty „neposkakují“ z místa na místo. Při použití nižší frekvence a vyššího napětí není paměťový efekt tak výrazný. Výboj lze stabilně udržet už při frekvenci $50\ \text{Hz}$, ale doba vyhasnutí je příliš dlouhá a dochází k tzv. prázdné části.

Výhodou tohoto výboje je jednoduché a levné zařízení, bez použití nákladného vakuového zařízení. Průvodním jevem při výboji je zdánlivá opojná vůně čerstvého vzduchu, což způsobuje jedovatý ozón (O_3).

Celý průběh vzniku výboje je znázorněn na obr. 34.



Obr. 34 Fáze vzniku DBD [5]

Jako zdroj oxidu titanu byl použit ekologicky výhodnější (oproti chloridu titaničitého – $TiCl_4$) TTIP – titantetraisopropoxid – $C_{12}H_{28}O_4Ti$ – Tetraisopropylester kyseliny orthotitaničité – $M = 284,25 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,965-0957 \text{ kg/dm}^3$ při teplotě 20°C .

Výparník byl naplněn TTIP, který byl zahříván ze zdroje na teplotu 80°C . Plyny byly dopravovány pod tlakem pomocí inertního plynu argon. Přetlak se pohyboval v rozmezí $0,5 - 1 \text{ bar}$. Větší tlak se jevil jako nevýhodný z důvodu zanášení trysky. Transport TTIP může být realizován i stlačeným vzduchem, pokud bude zaručena jeho minimální vlhkost. Z výparníku byly odpařovány plyny Ti přes hadičku k trysce. Hadička byla použita plastová o průměru 4 mm a délce 230 mm .

Délku je nutné volit co nejkratší, aby nedocházelo ke kondenzaci plynu v hadičce, a nebo je nutné zajistit její ohřev.

Tryska byla použita plastová o průměru 0,4 mm a 1,3 mm. Směr trysky se musel nastavit tak, aby proud plynu směřoval na povlakovaný materiál a nebyl výbojem odchýlen od žádaného směru.

TTIP má menší dielektrickou pevnost než okolní prostředí to znamená, že proud prekurzoru musel být směřován hluboko pod hranu elektrody, jinak docházelo k výbojům mimo elektrody – přes bariéru na kovovou elektrodu.

Dále bylo nutné, aby přívod elektrického napětí k elektrodám z vysokonapěťového transformátoru byl co nejkratší, jinak dochází k výbojům mimo elektrody a může dojít k poškození izolace např. na transformátoru, což se mi při experimentu přihodilo. U pokusu byla zvolena délka přívodních kabelů *elektroda* – *vysokonapěťový transformátor* 150 mm.

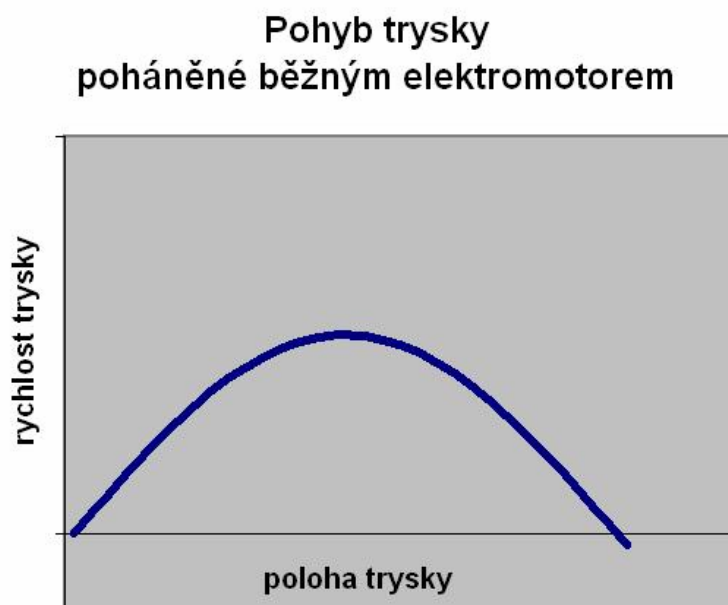
K napovlakování bylo použito běžné sodnovápenaté sklo jako mikroskopické sklíčko o rozměrech 25x75 mm a tloušťce 1 mm. Uchyceno bylo do navrženého držáku (klipsna) viz obr. 45 příloha 1 a mezera mezi keramickou destičkou byla cca 0,1 mm. Samozřejmě je snaha, aby tato mezera byla co nejmenší a prekurzor se nedostal za sklíčko a nedocházelo k výbojům na obrácené straně než chceme.

Skleněná destička byla opracována plazmatem před depozicí. Byl zahájen výboj dříve, než se přivedl prekurzor do trysky depozičního zařízení. Dosáhne se tím lepší adheze vrstvy na povrchu substrátu. Průtok prekurzoru byl řízen jehlovým škrtícím ventilem, umístěným mezi výparník a plastovou trysku. Cyklický pohyb byl zprostředkován v navrženém zařízení (obr. 44), což mělo zajistit rovnoměrné nanášení prekurzoru do prostoru mezi elektrodami na skleněnou destičku. Tím dosáhneme větší deponované ploch.

Pro vyhodnocení vrstev bylo použito osm sklíček s nanesených vrstvami TiO_2 , které byly zkoumány z hlediska drsnosti, morfologie, fotokatalytických vlastností a tloušťky.

6.4 Výsledky měření

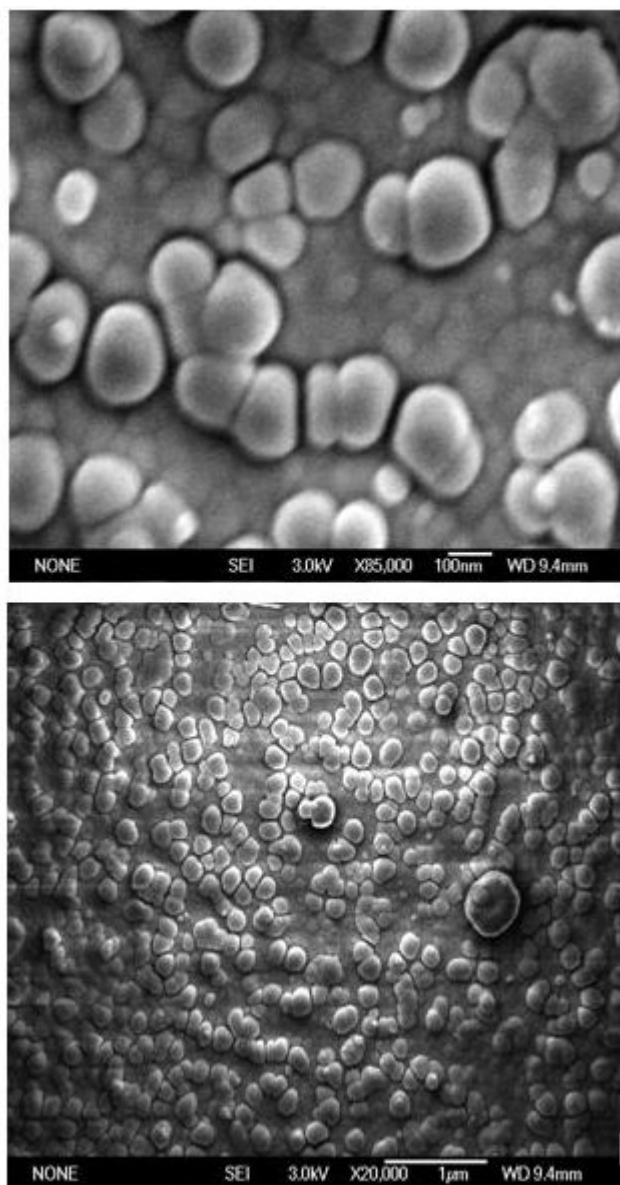
Dříve než byly nanesené vrstvy zkoumány, bylo zřejmé, že největší tloušťka se vyskytuje na krajích celé vrstvy. Vrstva byla na substrátu nerovnoměrně nanесena, což byl důsledek sinusového průběhu rychlosti pohybu trysky (obr. 35). Nulová rychlost v krajních polohách byla důsledkem největší tloušťky vrstvy na okraji této vrstvy. Vzhledem k různorodému nanесení vrstvy po celém substrátu je velmi obtížné stanovit její tloušťku.



Obr. 35 Závislost rychlosti pohybu trysky na její poloze – pohon elektromotor

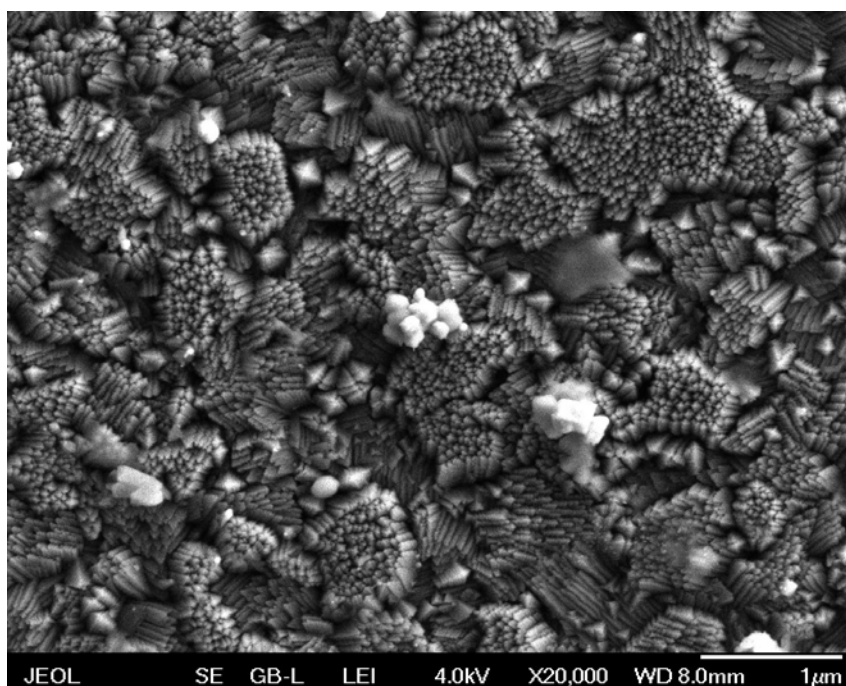
6.4.1 Morfologie

Byly vyhotoveny SEM snímky, provedené v Laboratoři elektronové mikroskopie (Parazitologický ústav, AVČR, České Budějovice) a byla zjištěna zrnitá struktura řádově 30 -150 nm (obr. 36). Evidentní je prášková struktura na substrátu, což je způsobeno objemovou reakcí za vyšších tlaků. Radikály reagují v prostoru nad substrátem, srazí se více částic, což je dáno vyšším tlakem. Částice dopadají na substrát a již nerostou. Vytváří velký povrch a tím vhodné podmínky pro fotokatalýzu, která je záležitostí povrchovou. Lze ovšem předpokládat, že takováto vrstva nevykazuje fotokatalytické schopnosti, protože energie částic není dostatečná pro krystalizaci a struktura je amorfní. Z toho důvodů se předpokládá, že bude nutné popouštět za teploty 400 °C v autoklávu po dobu 2-4 hodin.



Obr.36 SEM snímky TiO_2 nanosené na skle DBD (Laboratoř elektronové mikroskopie, Parazitologický ústav AVČR, České Budějovice)

Na obr. 37 je pro porovnání morfologie vrstva nanosená metodou PECVD za nižších tlaků. Jelikož se ve vakuu nebo v atmosféře s nižším tlakem, než je tlak atmosférický, vyskytuje daleko menší množství částic, nedochází zde k reakci těchto částic objemově v prostoru, ale dojde k reakci částic až po dopadu na substrát a poté vrstva roste (růstové modely - viz příloha 3). Vhodným nastavením energie dopadajících částic a ostatních depozičních podmínek lze vytvořit krystalickou formu, která je energeticky výhodnější a termodynamicky stabilnější. Takovéto vrstvy pak vykazují fotokatalytické schopnosti bez následného tepelného zpracování.

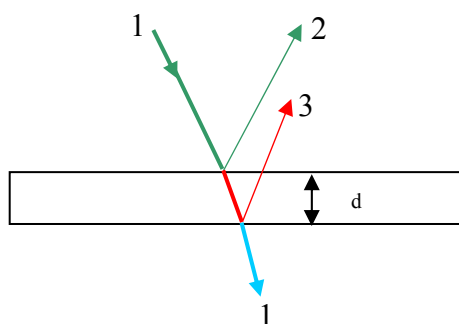


Obr.37 SEM snímek vrstvy TiO_2 za nižšího tlaku (Laboratoř elektronové mikroskopie, Parazitologický ústav AVČR, České Budějovice)

6.4.2 Tloušťka vrstev

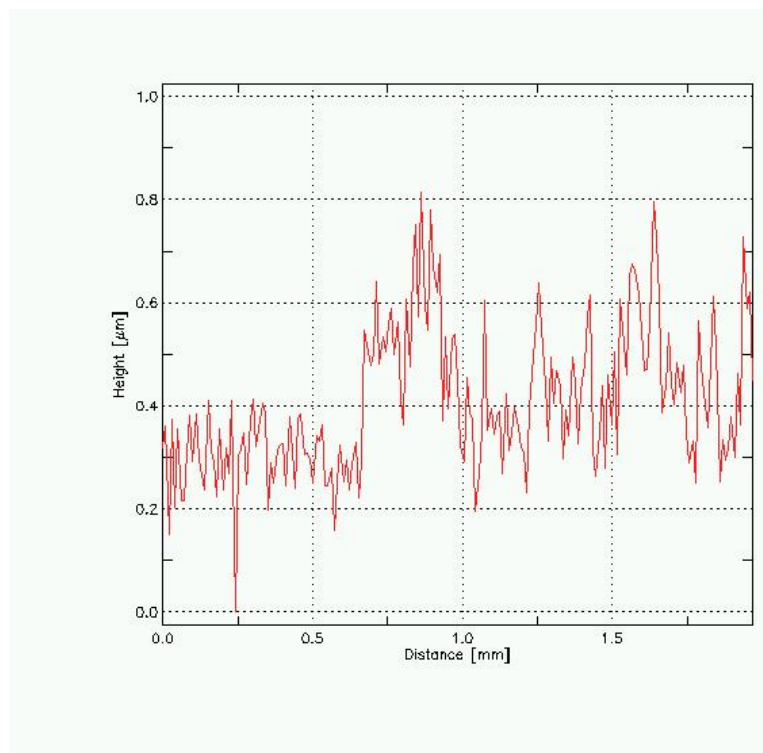
Nanesená vrstvička byla transparentní, byla viděna pouhým okem jako nepravidelné barevné obrazce. Příčinou tohoto jevu je dvojnásobný odraz světla na horním a dolním rozhraní tenké vrstvy látky, která má odlišný index lomu než prostředí nad a pod vrstvou (obr. 38). Tím vzniká dráhový rozdíl odražených vlnění, a při takto tenké vrstvě jsou odražená vlnění koherentní ²⁾ a jsme schopni pozorovat jeho *interferenci* (skládání), což se projevuje duhovým zabarvením. Z tohoto poznatku lze soudit, že tloušťka nanesené vrstvičky byla řádově ve 100 nm. Toto vyplývá z faktu, že interval vlnových délek ve vakuu spektra viditelného světla (fialová, modrá, zelená, žlutá, oranžová a červená) je v rozmezích 390 – 790 nm. Přibližné určení tloušťky vrstvy je také závislé na indexu lomu této vrstvy a to nepřímo úměrně.

²⁾ Koherence pro pozorování interference světla se dosáhne malým dráhovým rozdílem Δs , které je umožněno velmi tenkou vrstvou. Po průchodu paprsku světla, stejné frekvence z jediného zdroje tenkou vrstvou, dojde k jeho rozdělení na dva svazky paprsků, které se po proběhnutí rozdílné dráhy opět setkají s dráhovým rozdílem $\Delta s = 2d$ a interferují. Dráhový rozdíl musí být menší než 10^{-2} mm.



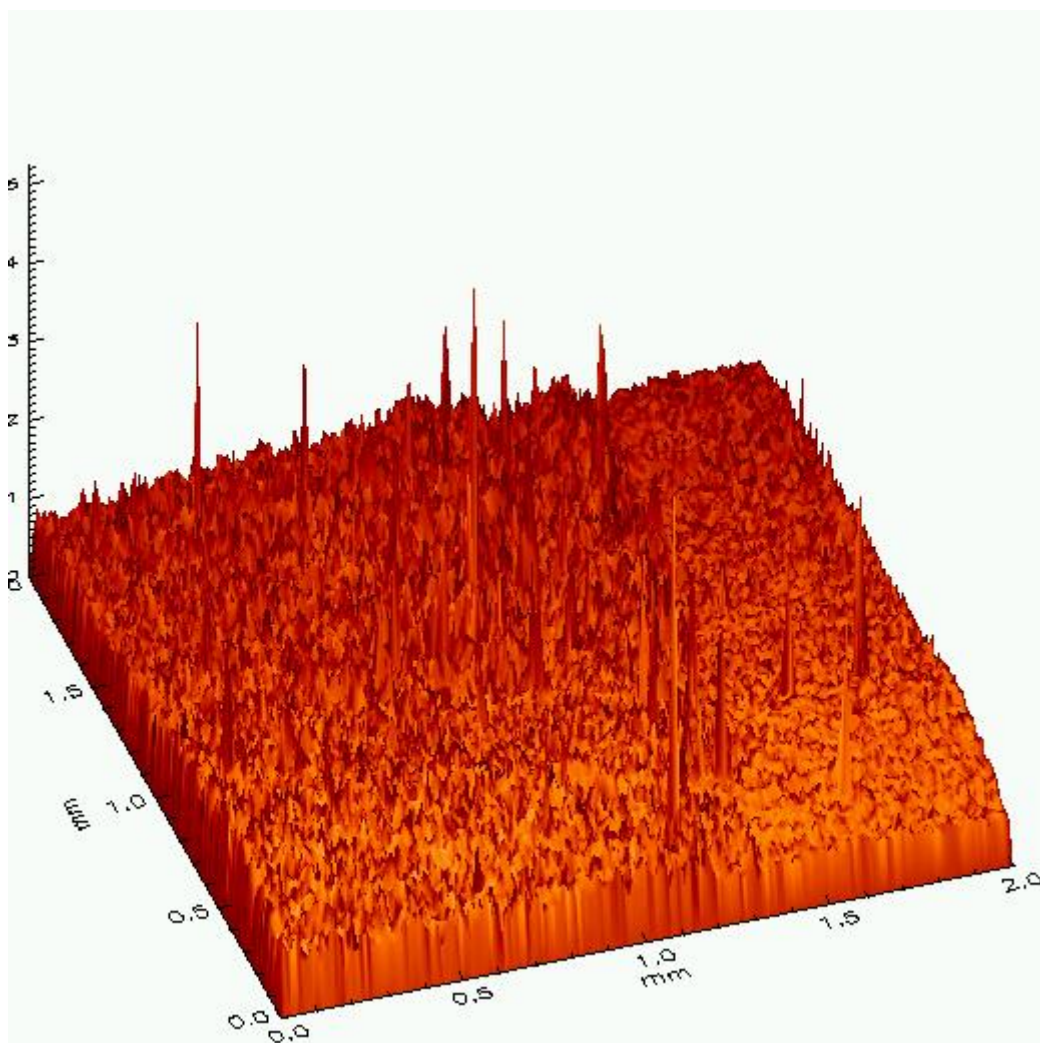
Obr.38 Interference světla na tenké vrstvě

Tloušťka vrstev, respektive jejich profil, byl zkoumán na Katedře materiálu v Laboratoři povrchových technologií optickou aberací (CWL). Princip zkoušky je nastíněn v příloze 7. Všechny 8 nanesených vrstev, vykazovalo při zkoumání obdobné výsledky. Měření některých z nich bylo ovlivňováno interferencí a prachovými částicemi na vrstvě sklíčka. K odstranění vlivu interference by zřejmě pomohlo naprášit potažená sklíčka zlatem. Dojde ovšem tak k znehodnocení nanesené vrstvy. V softwaru měřicího zařízení byla nastavena zkoumaná plocha 2x2 mm s citlivostí 200 bodů a 200 řádků. Na obr. 39 je znázorněn profil vrstvy při depozici 2 minut, 2 otáčkách otevření škrtkového ventilu a průměru trysky 0,4 mm. Výška profilu je v ose y v závislosti na délce zkoumané vrstvy.



Obr. 39 Profil vrstvy

Na obr. 40 je znázorněn profil vrstvy v 3D zobrazení při depozici 2 minuty, otevření škrtícího ventilu 2 otáčky a průměru trysky 0,4 mm. Ostré špičky v obrázku zřejmě způsobují prachové částice na sklíčku. Zkoušel jsem měření při zakrytování přístroje, ale výsledky nevykazovaly výrazné zlepšení. Profil vrstvy je ohraničen ostrým přechodem. Menší plocha vpravo s nižšími výstupky obrázku znázorňuje povrch skla, s vyššími pak deponovanou vrstvou. Profily ostatní zkoumaných vrstev jsou zobrazeny v příloze 8.



Obr. 40 Profil vrstvy v 3D zobrazení

Na obrázku 41 je fotografie nanesené vrstvy na skleněné destičce bez použití mikroskopu. Byl proveden výřez nejhomogennější části vrstvy a poté byl zvětšen.



Obr. 41 Nanesená vrstva bez zvětšení – interference koherentního vlnění

V tab.3 jsou shrnuty výsledky při různých dobách depozice, průměru trysky a tlaku.

Tabulka 3 Výsledky nanášení vrstev TiO₂

Čas/počet ot. Škrťacího ventilu	Průměr trysky 0,4 mm	Frekvence 5,36 kHz	Napětí 60 V	Tlak 0,5 baru	Tlak 1 bar	Průměr trysky 1,3 mm	Výsledek měření
2min/1ot.	ano	ano	ano	ano	ne	ne	Nepatrná vrstva
3min/1ot.	ano	ano	ano	ano	ne	ne	Nepatrná vrstva uprostřed, na krajích znatelné zlepšení
4min/1ot.	ano	ano	ano	ano	ne	ne	Nenastalo viditelné zlepšení
3min/2ot.	ano	ano	ano	ano	ne	ne	Bez vrstvy bílý prášek
3min/2ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Bez vrstvy bílý prášek
2min/1ot	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Nepatrná vrstva
3min/1ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Bez vrstvy –bílý prášek
2min/0,5 ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Nepatrná vrstva
4min/0,5 ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Nenastalo zlepšení
7min/0,5ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Stejně jako předešlé
2min/0,3ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Velmi nepatrná vrstva
3min/0,3ot.	ne	ano	ano	ano	ne	ano	Nepatrná vrstva s bílým práškem
1min/1ot.	ne	ano	ano	ne	ano	ano	Při zvýšeném tlaku na 1 bar se mi nepodařilo nanést žádnou vrstvu

Při experimentu jsem vyzkoušel různé doby nanášení, různý průtok prekurzoru regulovaný jehlovým škrťacím ventilem, a různé průměry trysky. Tlak hnacího plynu byl zvolen 0,5 a 1 bar. Při tlaku 1 baru se nepodařilo nanést žádnou vrstvičku vhodnou ke zkoumání. Pokus byl velmi ovlivněn ucpáváním trysky bílým práškem. Nanášení vrstev je výrazně ovlivněno všemi faktory. Tlakem hnacího plynu, dobou

depozice, průměrem trysky a objemovým průtokem prekurzoru. Správné vyladění a závislosti jednotlivých parametrů by vyžadovalo delší zkoumání, které by ovšem značně převyšovalo čas pro vypracování této práce. Zvětšení průtoku plynu a tím větší množství prekurzoru, neznamená kvalitnější a stejnoměrnější vrstvu. Jak již bylo zmíněno, zanášením trysky bílým práškem prekurzoru docházelo k ovlivňování experimentu, tudíž je komplikované stanovit závislosti mezi průtokem prekurzoru, tlakem a dobou, neboť v průběhu experimentu mohlo docházet ke změně průměru trysky a tím k neřízenému průtoku plynu. Vrstvy TiO_2 nanášené na sklíčka byly transparentní, což je požadavek při nanášení vrstev na sklo. Transparentnost znamená, že vrstva je průhledná, propouštějící UV paprsky bez větších ztrát a zkreslení. V přeneseném smyslu „průhledný“, který umožňuje následné zkoumání vrstvy.

6.4.3 Fotokatalytické vlastnosti

Nanesené vrstvy DBD výbojem se běžně tepelně zpracovávají v autoklávu při teplotě $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu cca 2 hod z důvodu krystalizace. Při tepelném zpracování v autoklávu je značné riziko, že při zahřátí klasického sodnovápenatého skla, dojde ke zvýšené difúzi sodných iontů ze skla do vrstvy TiO_2 a ke vzniku sloučeniny Na-Ti-O, která je fotokatalyticky neaktivní. Nanesené vrstvy byly proto hodnoceny tepelně nezpracované. Skleněné destičky byly nařezané na plošky odpovídající nadeponovaným vrstvám. Schopnost vrstev rozkládat organické látky jsme zkoumali ponorem do organického barviva Acid orange7 (AO7) $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ s koncentrací $0,035\text{ mmol/l}$ po dobu 20 hodin a ozářením UV-A zářivkou. Měření koncentrace AO7 bylo provedeno spektrofotometrem UV/VIS 916 (GBS).

Výpočet fotokatalytické rychlosti rozkladu AO7 $r - (\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1})$

$$r = K_R \left(\frac{V}{S * P} \right)$$

$$K_R = \left(\ln \frac{c_0}{c} \right) * \frac{1}{t}$$

K_R – reakční konstanta
 V (dm^3) – objem roztoku AO7
 S (m^2) – plocha TiO_2 vrstvy
 P ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) – intenzita UV-A záření

c_0 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) – počáteční koncentrace
 c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) – konečná koncentrace
 t (h) – doba osvitů

$$P = \frac{\Delta\Phi_e}{\Delta A}$$

$\Delta\Phi_e$ – zářivý tok
 ΔA – obsah plošky na kterou dopadá zářivý tok

$$\Delta\Phi_e = \frac{\Delta Q_e}{\Delta t}$$

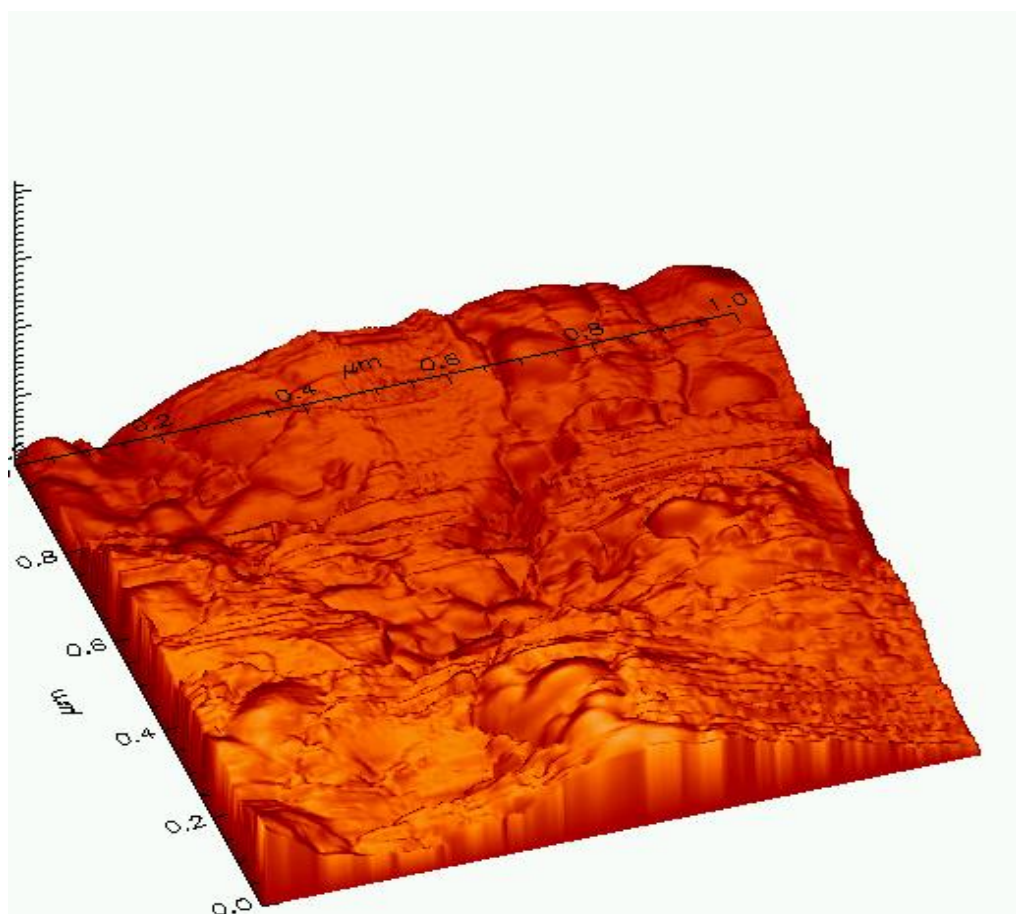
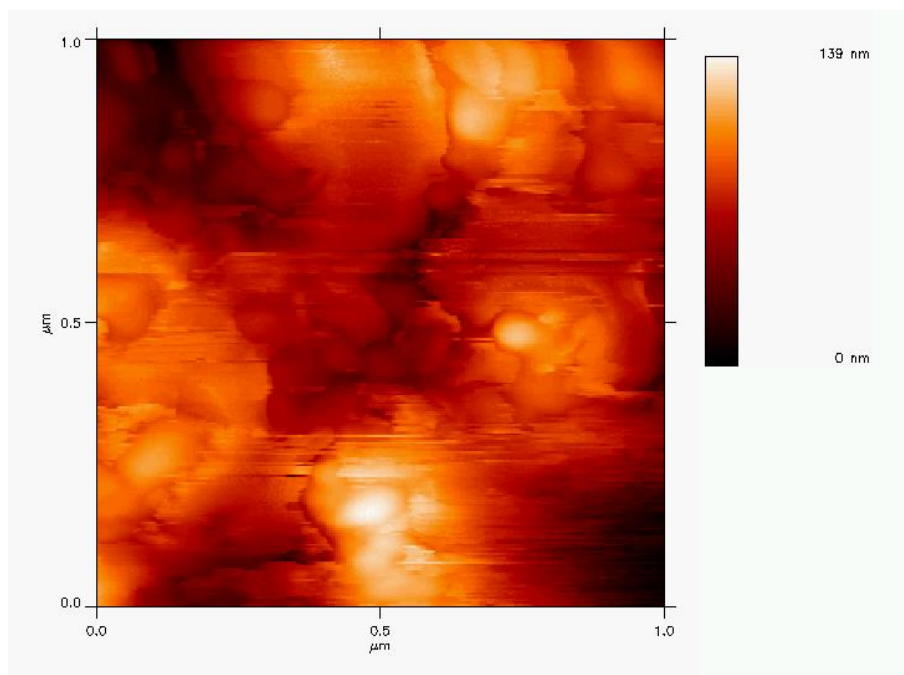
ΔQ_e – zářivá energie
 (záření vysílané světelným zdrojem)
 Δt – doba za kterou projde záření sledovanou plochou

Po vyhodnocení fotokatalytických vlastností bylo s překvapením zjištěno, že některé vrstvy vykazují fotokatalytické schopnosti. Respektive zkoumali jsme celkem tři deponované vrstvy a u všech vrstev byla prokázána, ovšem různá, fotokatalytická aktivita. Abychom eliminovali možnost chyby při měření, provedlo se měření opakovaně. Je zřejmé, že fotokatalytické schopnosti budou záviset na správně nastavených parametrech depozičního zařízení jako je tlak transportního plynu, průměr trysky, doba depozice a průtok prekursoru. Překvapující pozitivní výsledky mohou být důsledkem řady aspektů:

- proběhla dostatečná krystalizace vrstvičky. Obecně platí, že vrstva dostatečně zkrystalizovaná vykazuje fotokatalytické vlastnosti (anatas), ale nemusí to být pravidlem, protože z velké části záleží na složení vrstvy.
- Neproběhlo tepelné zpracování, nedošlo k změknutí sklíčka a tím se nevytváří fotokatalyticky neaktivní sloučenina Na-Ti-O
- vrstva nanesená za atmosférického tlaku obsahuje velké množství nečistot vyskytující se v atmosféře. V době depozice mohla mít atmosféra výhodné chemické složení bez větších nečistot (OH, C.....)

6.4.4 Drsnost

Drsnost povrchu se zkoumala na Katedře materiálu - mikroskopií atomárních sil (AFM). Princip metody je stručně shrnut v příloze 5. Na obr. 42 je zaznamenán výsledek 3D a 2D při 2 minutách depozice s průtokem prekursoru odpovídajícím otevření dvou otáček škrťacího ventilu a průměrem trysky nanášení 0,4 mm. Ostatní snímky byly nekvalitní, byly rozmazané a pro vyhodnocení nepoužitelné.

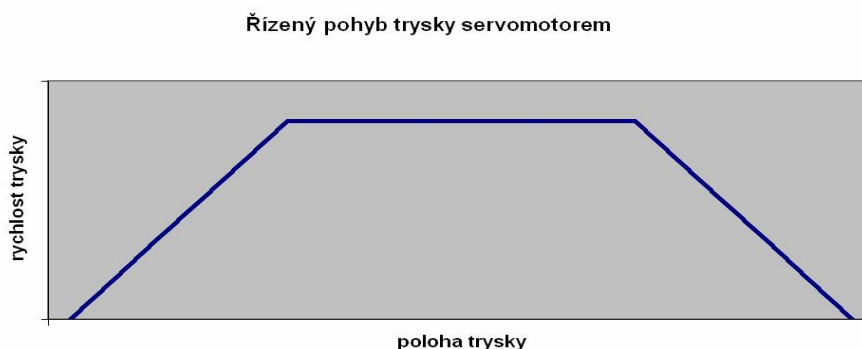


Obr. 42 Výsledek AFM měření

7 Závěr

Při experimentální depozici se ukázalo jako nejobtížnější správné vyladění průtoku prekurzoru tryskou, stanovení jejího průměru, tlaku transportního plynu a směr trysky jakým bude prekurzor vůči skleněné destičky foukán tak, aby nanesená vrstvička byla co nejrovnoměrnější a bylo možné na ni provádět experimentální měření. Závislost průtoku prekurzoru a kvality nanesené vrstvy bylo možné určit jen přibližně (tab. 3). Bylo to způsobeno tím, že v depozičním zařízení nebyl přítomen průtokoměr a také, že průtok se mohl měnit v průběhu depozice díky ucpávání trysky hydrolyzovaným TiO_2 . Zředění TTIP argonem, menší teplota výparníku a vhodný tvar trysky výrazně zlepši průtokové vlastnosti a minimalizuje ucpávání trysky. Plastová depoziční tryska se při dotyku substrátu a dlouhých depozičních časech utavovala a tím měnila průtok a směr proudění prekurzoru vůči substrátu. Tryska s větším průměrem se jevila jako výhodnější, neboť docházelo k podstatně menšímu zanášení a nebylo zapotřebí její časté čištění. Materiál trysky by byl vhodnější takový, aby nedocházelo k tepelnému ovlivňování, čímž by se zvýšila její samočisticí schopnost. Samozřejmě musíme volit i vhodný materiál - vhodné dielektrikum a podstatné je též ekonomické hledisko. Takovým materiálem by mohla být keramika. Pro experimentální depozici byla korundová destička provizorně připevněna na kovovou elektrodu oboustrannou lepící páskou, abychom zachovali jistou „mobilitu“ korundových destiček pro další pokusy, protože tyto destičky nejsou zrovna levnou záležitostí. Ukázalo se, že mikrovýboje se vytvářely i mezi kovovou elektrodou a bariérou z korundu, což způsobuje značné ztráty, proto by bylo výhodnější upevnit keramickou destičku na kovovou elektrodu jiným způsobem a to takovým, aby se tyto výboje nevytvářely např. použitím epoxidové nebo jiné pryskyřice, čímž ovšem ztratíme „mobilitu“ destičky. Pro experiment jsem vyzkoušel také korundovou destičku o rozměrech 60x115 mm s tloušťkou 2,35 mm. Destička s větší tloušťkou vykazovala nestabilní výboj. Z tohoto důvodu byla pro experiment použita bariéra o tloušťce 0,75 mm. Nejdříve byla vyzkoušena depozice pouze s jednou bariérou. Výboj byl nestabilní, a velmi citlivý na hrany a různé nerovnoměrnosti kovové elektrody. Při použití dvou dielektrik, výboj nebyl tak citlivý a došlo k výraznému zlepšení homogenity.

Při zkoumání fotokatalýzy vrstev byly zjištěny překvapující výsledky a to, že vrstvy vykazovaly fotokatalytickou aktivitu. Pokud bychom chtěli zvýšit její fotokatalytické vlastnosti, je možné vrstvičku tepelně zpracovávat, ovšem dojde k vytváření fotokatalyticky neaktivních sloučenin. Tomuto zabráníme, budeme-li deponovat vrstvu na čisté křemenné sklo, které je ovšem cenově velmi „luxusním“ materiálem. Nanesením silnější vrstvy se zvětšuje šance, že vrstva bude vykazovat vyšší fotokatalytické vlastnosti. Lepší regulace průtoku prekursoru (např. elektronicky řízenou regulací), a sledování jeho množství průtokoměrem by umožnilo stanovit lepší závislost tlaku, průtoku, průměru trysky, a tím zlepšit homogenitu nanesené vrstvy. Délka přívodu prekursoru z výparníku k trysce byla sice volena co nejkratší, ale i přesto docházelo ke kondenzaci, což by se odstranilo ohřevem hadičky. Místo plastové trysky by bylo jistě vhodnější zvolit trysku keramickou. Rovnoměrnost vrstvy by jistě zlepšila možnost řízení otáček motoru namísto běžného elektromotoru, který umožňuje pouze konstantní otáčky po celou dobu depozice. Sinusový průběh rychlosti trysky ovládaný klikovým mechanismem s pohonem elektromotoru je zakreslen na obr. 35. Na obr. 43 je znázorněna závislost rychlosti trysky na její poloze. Je evidentní, že vrstva bude nejrovnoměrněji nanášena při konstantní rychlosti trysky, čímž by se usnadnilo její zkoumání a dá se předpokládat zlepšení jejích vlastností.



Obr. 43 Závislosti rychlosti trysky na její poloze

PECVD za nižších tlaků umožňuje přípravu vysoce fotokatalytických vrstev. Ovšem metoda PECVD za nižších tlaků je daleko nákladnější a složitější na aparaturu než nanášet tyto vrstvy PECVD DBD výbojem. Z tohoto hlediska je snaha nanášet vrstvy za atmosférických podmínek a nahradit tak metodu vakuovou.

Literatura

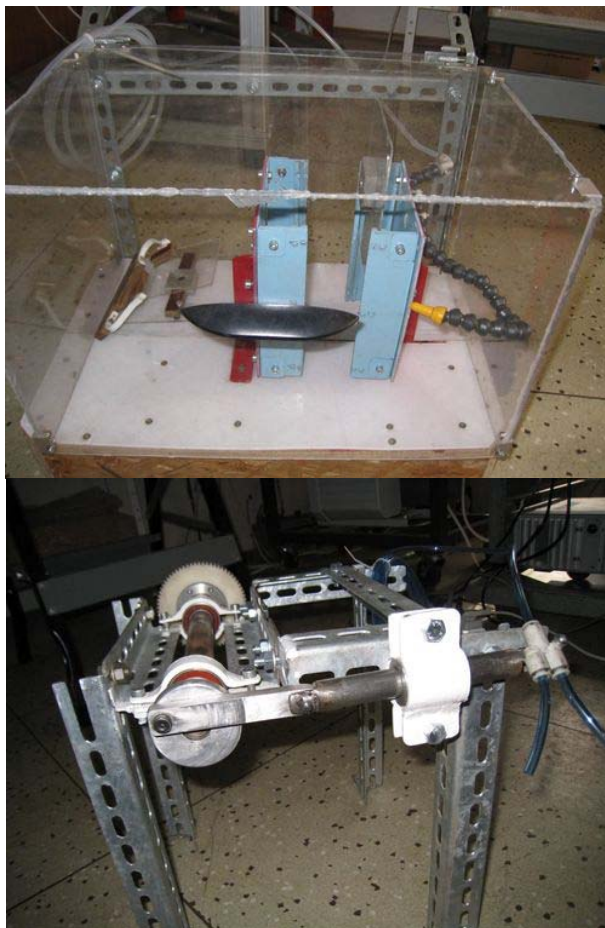
- [1] SCHMIDT, Lukáš, et al. Fyzika plazmatu [online]. 2003 [cit. 2009-04-01]. Dostupný z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz>>.
- [2] OPAVA, Zdeněk. Elektřina kolem nás, 1981. 304 s. ISBN 13-864-81
- [3] Vacková T. Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD, diplomová práce TU v Liberci, 2004.
- [4] STACH, V. Úvod do fyziky plazmatu. České Budějovice: Pedagogická fakulta, 1987.
- [5] ING. Kolouch Ph.D, Aleš. Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů. 2003. 118 s. TU v Liberci. Dizertační práce.
- [6] SVOBODA, Emanuel, et al. Přehled středoškolské fyziky. 2006. 517 s. ISBN 80-7196-307-0 [7]
- [7] HUMÁR, Anton. Technologie obrábění I. Vysoké učení technické v Brně : Fakulta strojního inženýrství, ústav strojírenské technologie, 2003. 138 s.
- [8] VALTER, Jan, VYSKOČIL, Jiří. Plazmové povlakování. [2000]. 9 s. Dostupný z WWW: <www.strojarstvo.sk>.
- [9] HÁLA, Michal. Využití povlaků tepelných bariér pro nízké teploty. Vysoké učení technické v Brně, 2004. 93 s. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí diplomové práce ing. Jaroslav Kubíček. Dostupný z WWW: <www.svarak.cz>.
- [10] RŮŽIČKA, M, JÍLEK, M, ZINDULKA, J. Drsnost vrstev připravovaných obloukovým napařováním. Webové stránky [online]. 2006 [cit. 2000-04-01], 8 s Dostupný z WWW: <www.shm-cz.cz/files/literatura/39PDF>
- [11] ČTVRTNÍK, R. Měření tvrdosti nehomogenních plazmových nástřiků [online]. 2005 [cit. 2009-04-01], 6s. Dostupný z WWW: <www.umd.fme.vutbr.cz>.
- [12] ALEŠ, Kolouch, et al. Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD. Webové stránky [online]. 2007 [cit. 2009-04-01], Dostupný z WWW: <www.nanopin.cz/files/trest>. ISBN: 978-80-7080-005-8

- [13] HOŠEK, Tomáš. Využití bariérových výbojů při přípravě fotokatalytických TiO₂ vrstev [s.l.], 2008 36s. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Pavel Šťáhel, Ph.D.
- [14] XUEJI, Xu. Dielectric barrier discharge - properties and applications. Fudan University, Shanghai, China : Institut for Electric Light Sources, 2002. 20s. Institut for electric light sources, fudan university. Oborová práce. Dostupný z WWW: <www.elsevier.com/locate/vacuum>
- [15] Kolouch Aleš, Depozice tenkých vrstev TiO₂ metodou PECVD, [200?]. 34s. Technická univerzita v Liberci
- [16] PLUHAŘ, Jaroslav, Nauka o materiálu, 1989. 552s
- [17] Nanosensors, Webové stránky. Dostupný z WWW: <www.nanoandmore.com>
- [18] Nanometer resolution for surface inspection. Webové stránky. Dostupný z WWW: <www.nanosurf.com>

Seznam příloh

	Počet stran:
1. Vyrobené testovací zařízení	1
2. Navržené depoziční zařízení v 3D softwaru	3
3. Růstové modely	4
4. RTG difrakce	2
5. Spektrální elektronová mikroskopie (SEM,REM)	2
6. Mikroskopie atomárních sil	3
7. Optická aberace – Chromatic white light (CWL)	1
8. Ostatní výsledky měření vrstev CWL	4

Vyrobené testovací zařízení

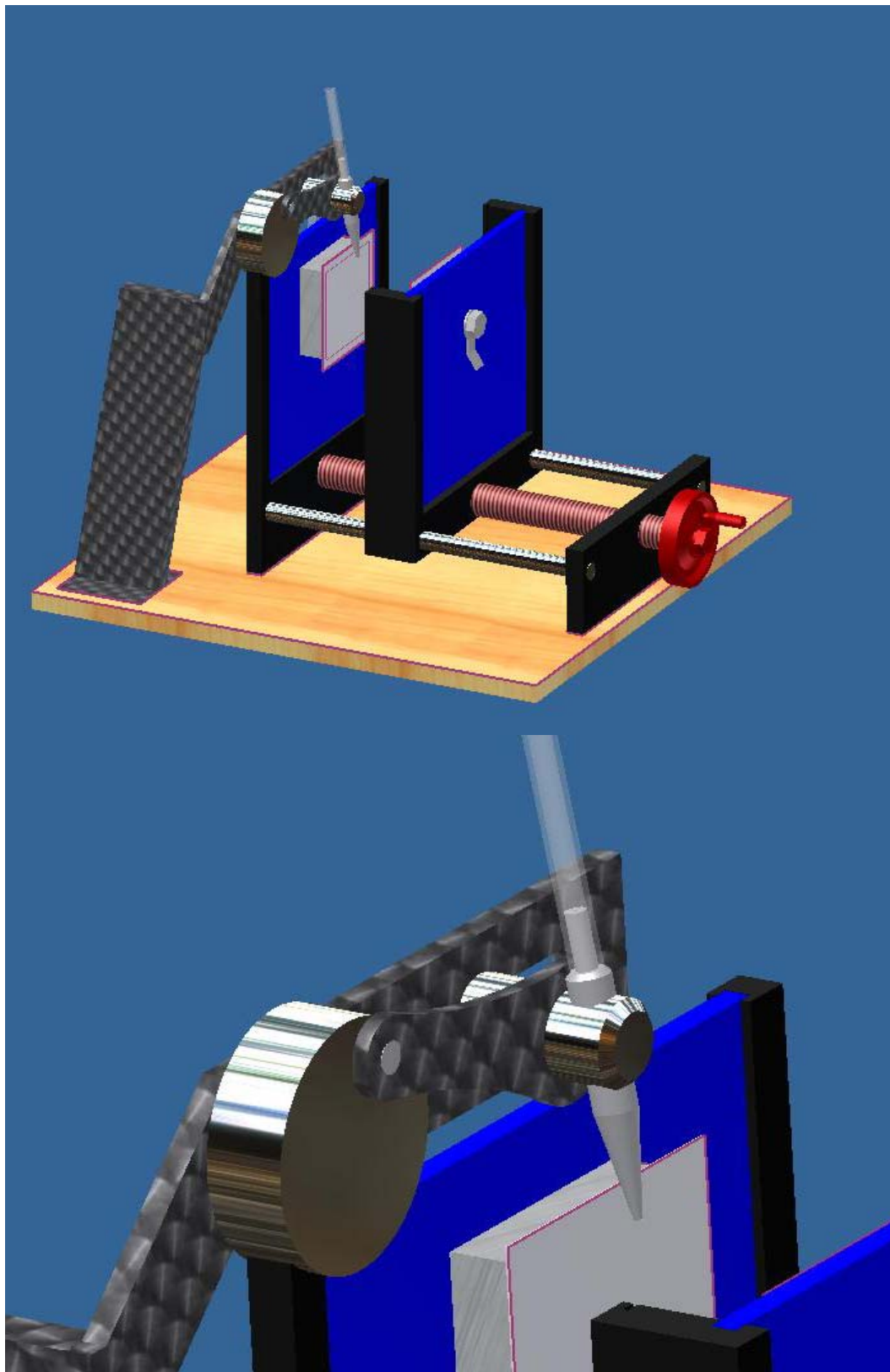


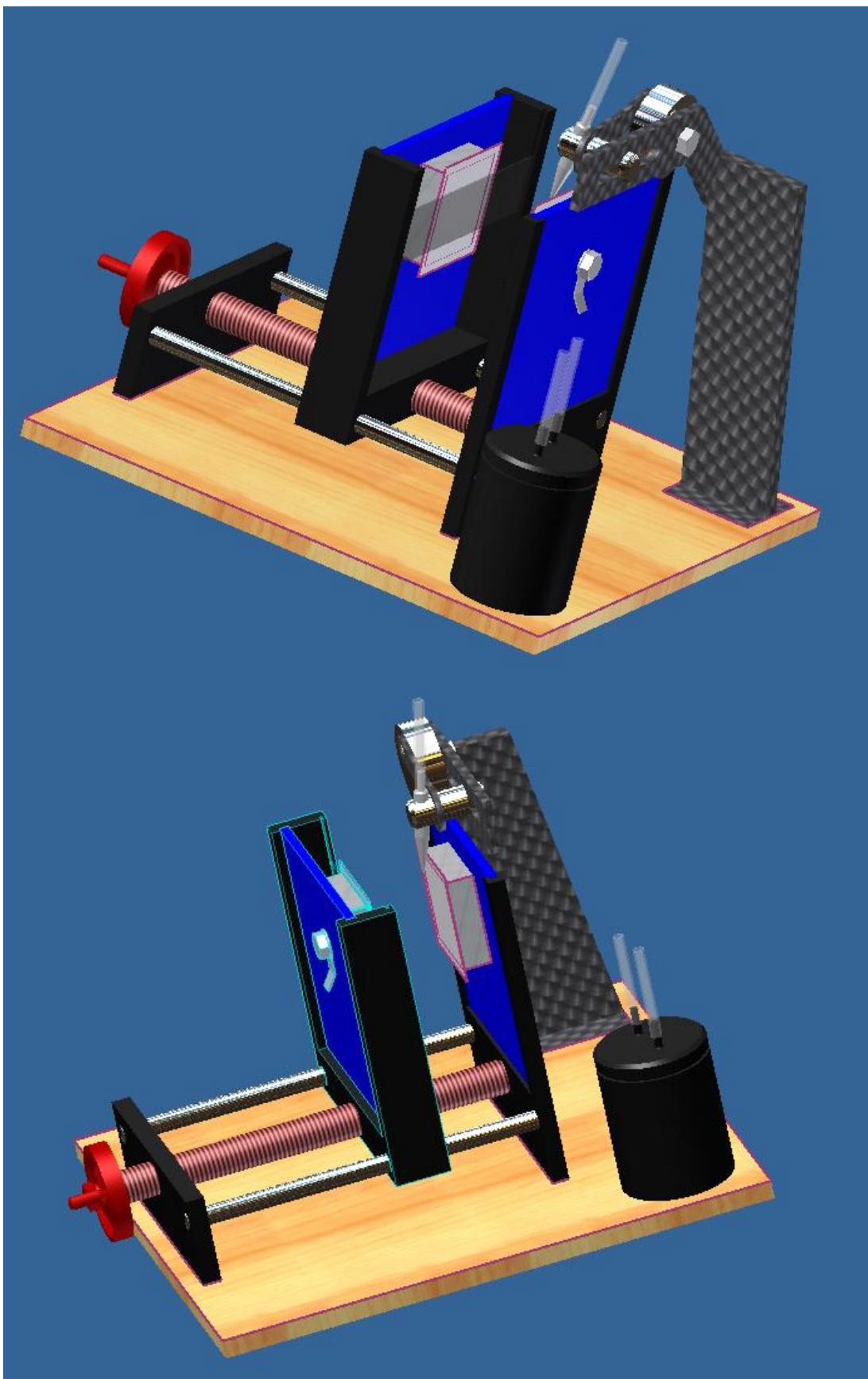
Obr.44 Vyrobené zařízení pro depozici vrstev – klikový mechanismus

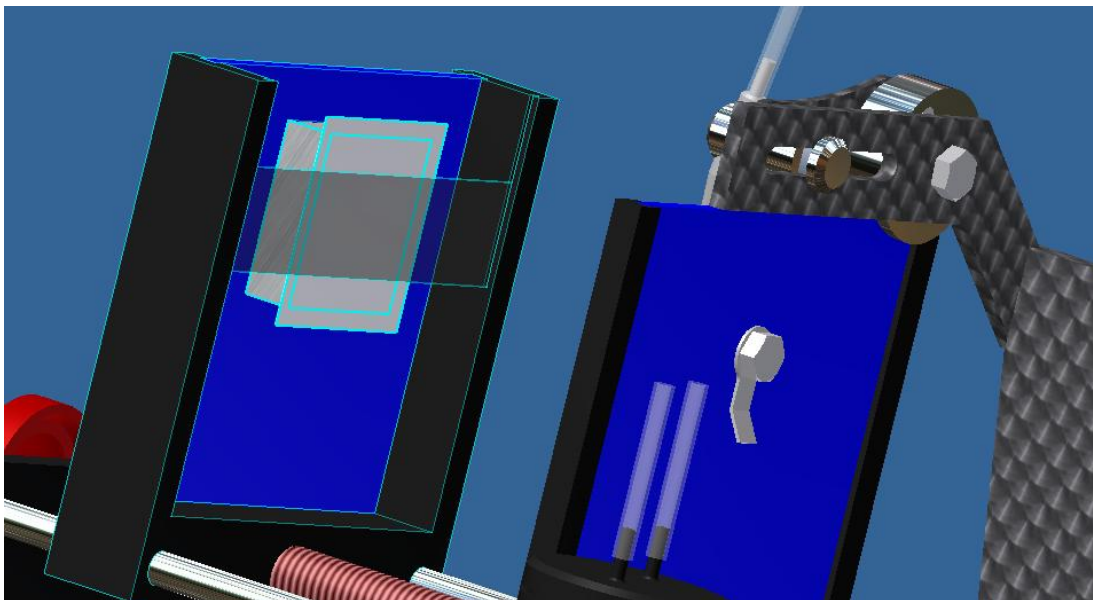


Obr. 45 řešené uchycení povlakovaného materiálu (klipsna)

Navržené depoziční zařízení v 3D softwaru







Obr.46 Model depozičního zařízení v softwaru Inventor v různých polohách

Růstové modely

1 - Převedení do atomárního či molekulárního stavu

2 – Transport na substrát

3 – Kondenzace a nukleace

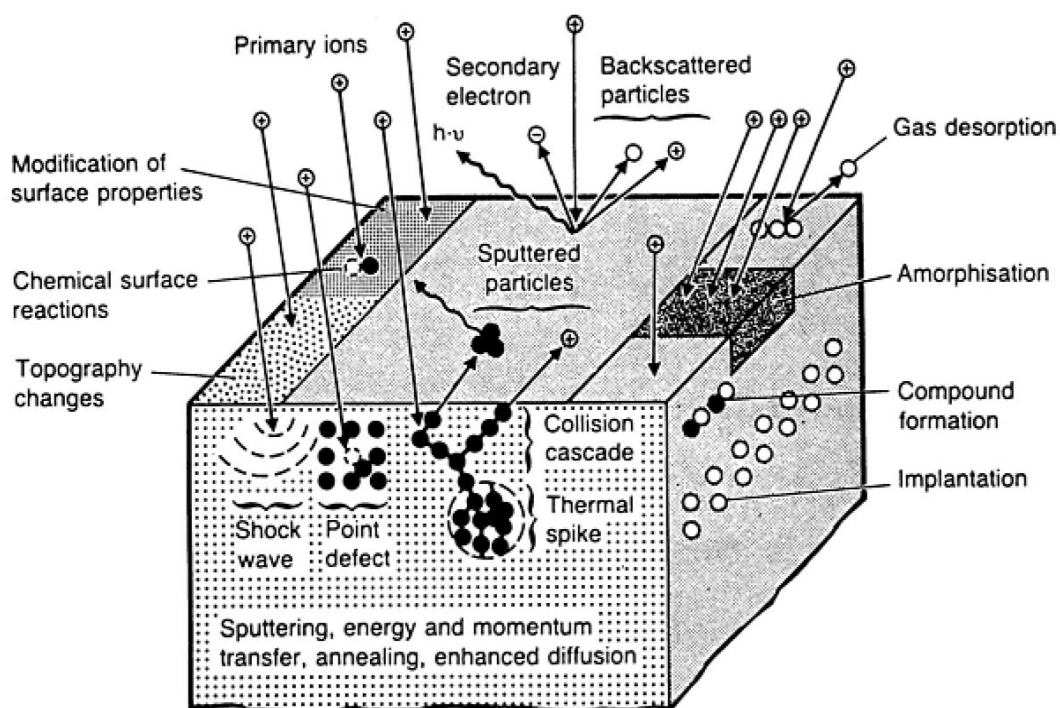
4 – Růst zárodků

5 – Tvorba rozhraní

6 – Růst vrstvy

7 – Změny ve struktuře po depozici

Převedení do atomárního či molekulárního stavu



Obr. 47 Převedení do atomárního stavu

Transport na substrát

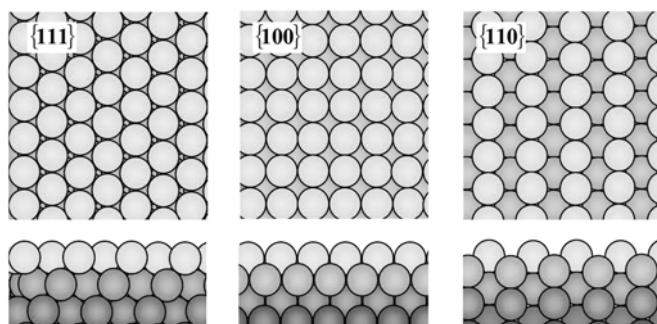
Ve vakuovém prostředí nejsou srážky v průběhu transportu, energie dopadajících částic je srovnatelná s energií po uvolnění.

V plazmovém prostředí dochází k aktivaci dopadajících částic, tvoří se radikály a urychlují se částice.

V plynném prostředí dochází ke srážkám s částicemi plynu, ztrátě energie a difuznímu pohybu objemové reakce.

Kondenzace a nukleace

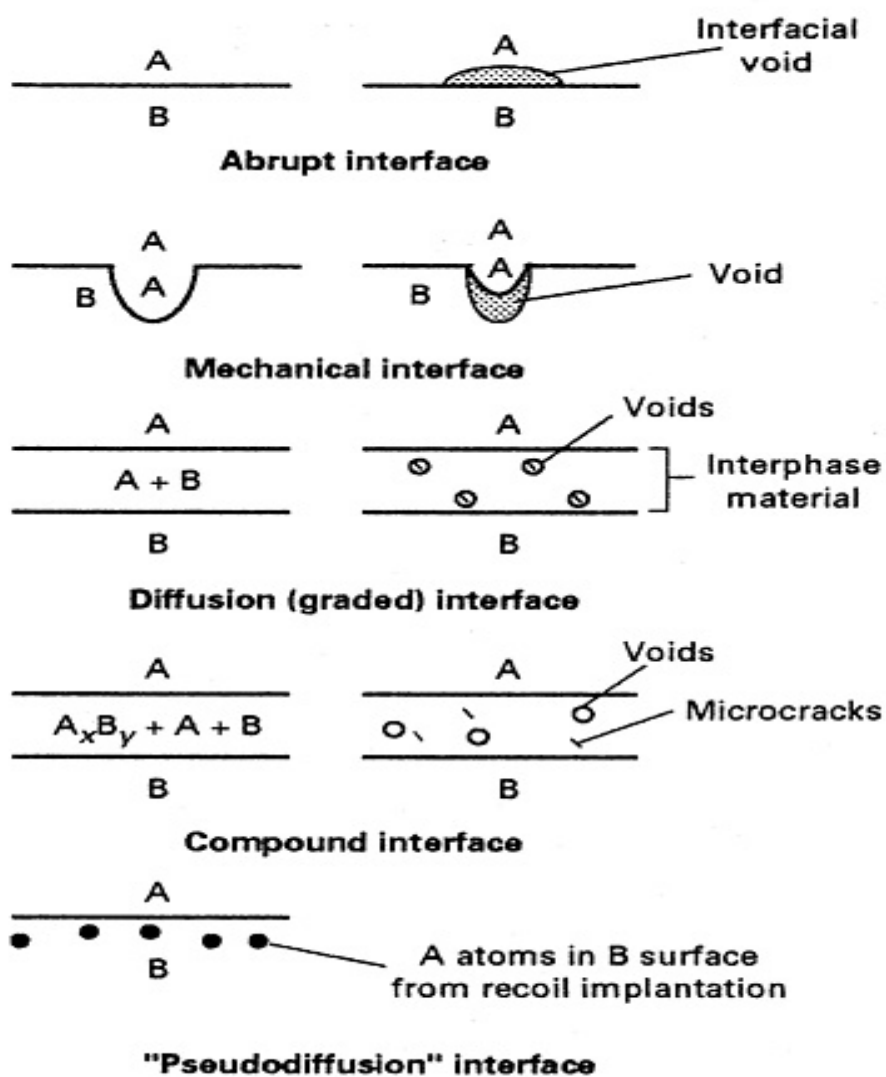
Je limitována vazebnou energií, teplotou povrchu, energií dopadajících částic a povrchovou energií, která ovlivňuje krystalografii. Zpětně se odpařují – různá pohyblivost na různých místech.



Obr. 48 Kondenzace a nukleace FCC mřížka – povrchová pohyblivost

Při nukleaci dochází ke ztrátě energie částic, vytvoření chemické vazby s povrchem (různá reakce různých prvků), částice se umístí do výhodných krystalografických pozice – difuze do výhodných míst (vakance, schody, škrábance, el. náboj....)

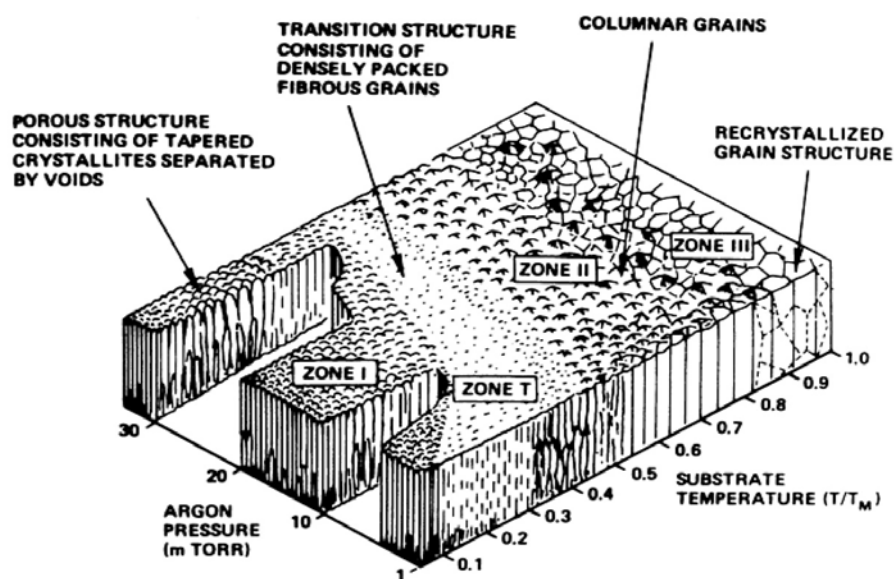
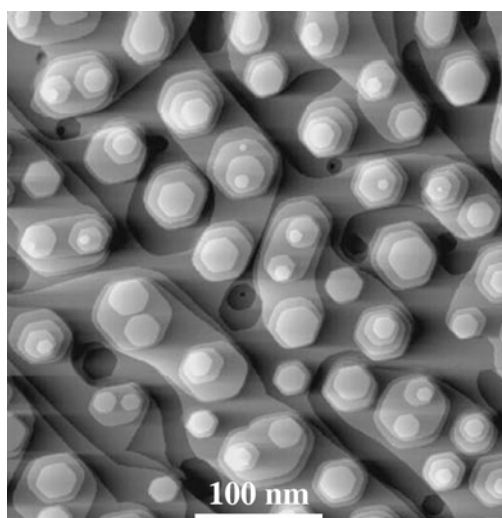
Tvorba rozhraní



Obr. 49 Tvorba rozhraní

Růst vrstvy

Nejčastější varianta je ostrůvkový růst. Ojediněle se objevuje mechanismus - vrstva po vrstvě. Nutná dobrá pohyblivost a vysoký přísun atomů.



Obr.50 Růst vrstvy

RTG difrakce

Rentgenové záření, které se využívá pro RTG difrakci je elektromagnetické záření, jehož vlnové délky jsou v intervalu 10^{-8} - 10^{-12} m. Vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů, které dopadají na povrch kovové elektrody, na energii elektromagnetického záření [6].

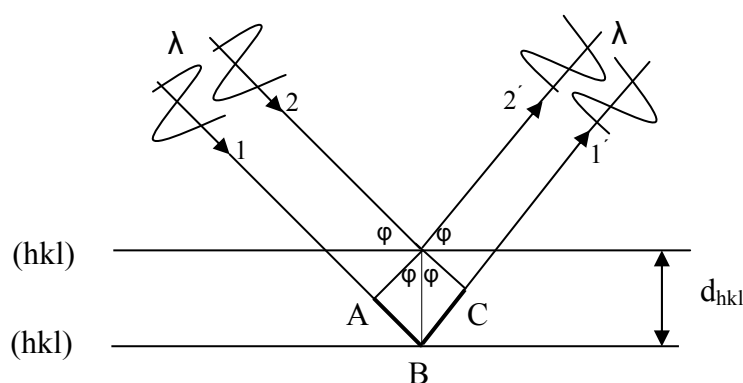
Jako zdroj rentgenového záření se používá speciální trubice rentgenka. Její základní části jsou katoda (obvykle žhavená), která emituje elektrony, a anoda, zhotovená z wolframu. Mezi katodou a anodou je velký elektrický potenciál (10 – 400 kV), takže se emitované elektrony pohybují se značným zrychlením. Velkou rychlostí dopadají na plochu anody a vzniká rentgenové záření [6].

Rentgenová difrakce je založena na využití vlnových vlastností rentgenového záření. Jestliže rentgenové záření prochází krystalickou látkou, kde jsou vzájemné vzdálenosti atomů srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření, nastává difrakce (ohyb). Ohybový obrazec rentgenového záření má podobu soustavy plošek symetricky rozmístěných kolem centrální plošky [6].

Dopadá-li na osnovu rovnoběžných krystalových rovin, jejichž vzájemná vzdálenost je d_{hkl} , monochromatické rentgenové záření o vlnové délce λ , dochází k difrakčním jevům, které vznikají jako důsledek složité interakce primárního rtg záření (rozptyl, absorpce, ohyb aj.) s atomy krystalické látky. Difrakční jevy lze zjednodušeně přirovnat k odrazu, neboť z místa dopadu primárního svazku vychází rtg záření se stejnou vlnovou délkou a pod stejným úhlem φ , pod nímž dopadá primární záření (obr. 51). Svazek primárního rtg záření se odráží jednak od povrchové vrstvy atomů, jednak vniká do krystalu a odráží se od dalších atomových rovin. Má-li dojít k difrakčnímu jevu, musí paprsky vycházející z difrakčního centra být po odrazu na sousedních atomových rovinách ve fázi, tzn. dráhové posunutí paprsku 2 vůči paprsku 1 (úsek AB+BC) musí být celistvým násobkem vlnové délky (Braggova podmínka pro vznik difrakce) [16].

Primární svazek rtg záření vycházející z rentgenky prochází filtrem (monochromatizace svazku), kolimátorem (s otvorem o průměru obvykle 0,5 nebo 1 mm) a dopadá na vzorek polykrystalického kovu umístěný ve středu válcové komůrky. Protože je polykrystalický vzorek tvořen velkým množstvím náhodně orientovaných krystalů, je k dispozici dostatečný počet krystalů orientovaných vzhledem k primárnímu svazku tak, že splňují Braggovu podmínku pro vznik difrakce [16].

Identifikace krystalických látek metodou rentgenové difraktografie je založena na tom, že pro každou krystalickou látku existuje charakteristický sled zcela určitých hodnot mezirovinných vzdáleností d_{hkl} , které souvisí s jejími krystalografickými parametry a kterými je tato látka určena. Vyhodnocení je jednoduché, obsahuje-li rentgenogram difrakční linie pouze jedné fáze (vzorkem je čistý kov nebo slitina s homogenní strukturou). Je-li vzorek tvořen směsí několika fází, získá se rentgenogram, na němž se vyskytuje značný počet difrakčních linií [16].

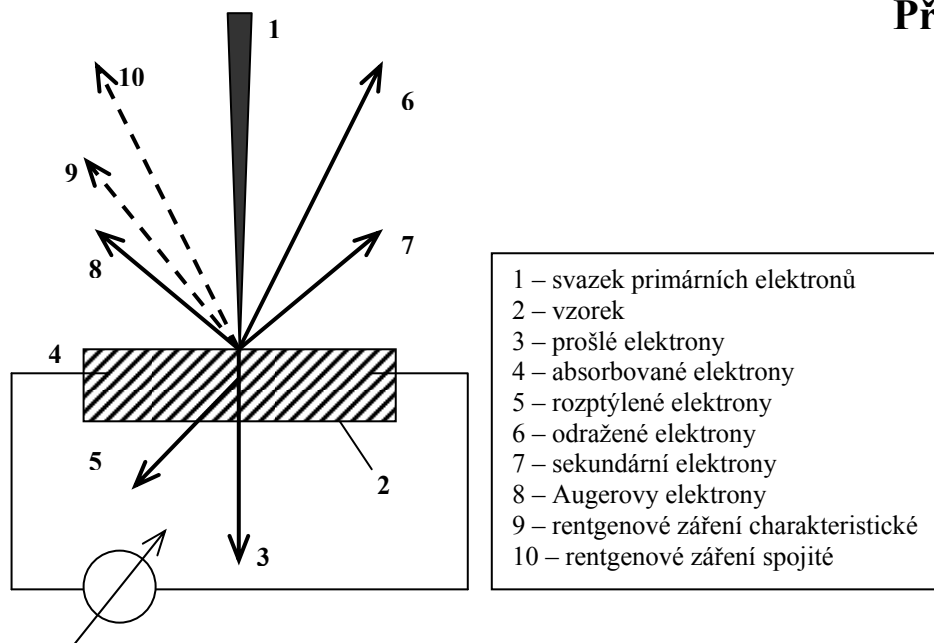


Obr. 51 Schéma difrakce rentgenových paprsků na atomových rovinách krystalu

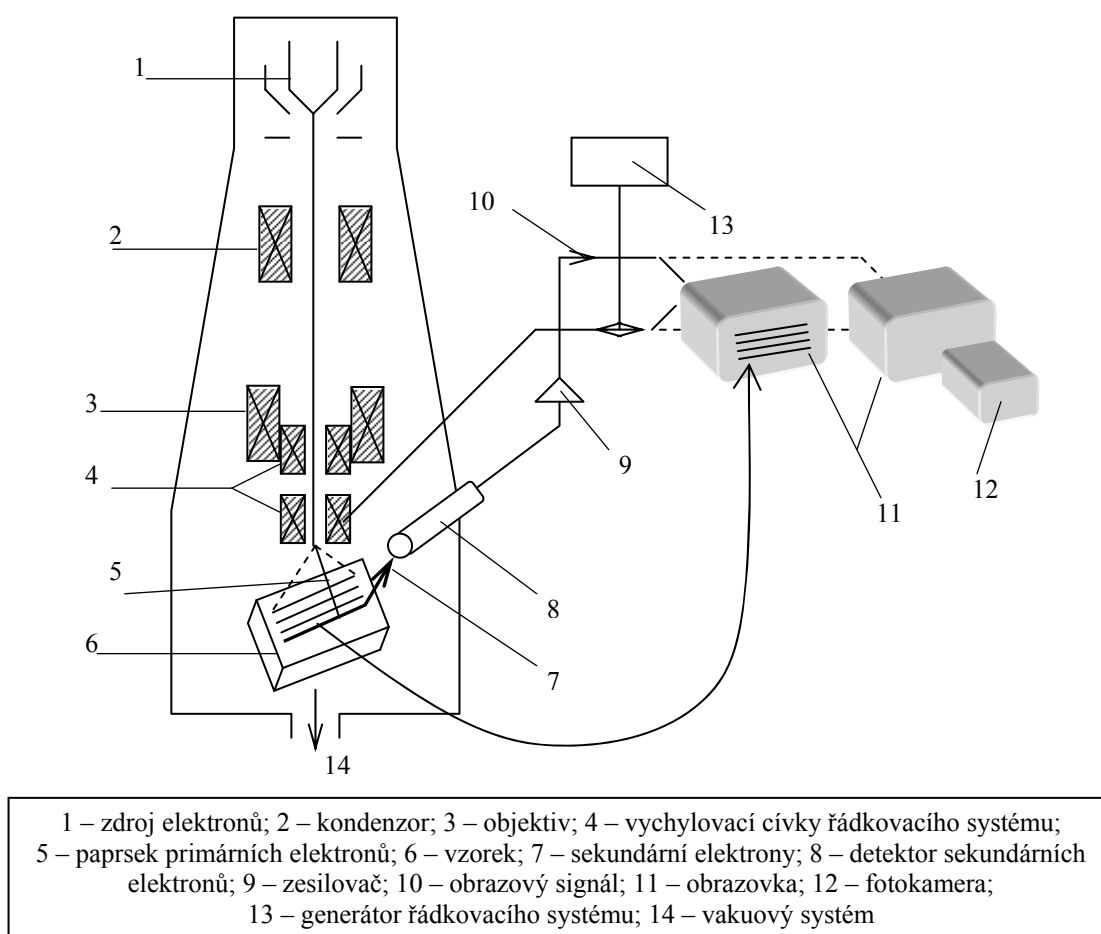
d_{hkl} – mezirovinná vzdálenost, 1,2 – směr dopadajícího monochromatického rentgenového záření, 1',2' - odražený svazek, λ – délka vlny rentgenového záření

Spektrální elektronová mikroskopie (SEM, REM)

Schéma spektrální elektronové mikroskopie je na obr. 53. Slouží k určování morfologie mikrostruktury. Svazek primárních elektronů prochází elektronovou optickou soustavou a cívkami řádkovacího systému. Je vychylován tak, že řádek po řádku přejíždí vymezenou plochu povrchu vzorku. V každém bodě povrchu dochází k fyzikálním jevům z obr. 52, z nichž se pro SEM využívá emise sekundárních elektronů (z hloubky max. 10 nm) a odražených primárních elektronů. V blízkosti vzorku je umístěn detektor sekundárních elektronů (nebo detektor odražených elektronů), z něhož se zachycený signál přenáší na pozorovací obrazovku. Intenzitou signálu se moduluje jas elektronového paprsku pozorovací obrazovky, jehož pohyb je synchronizován s pohybem svazku primárních elektronů. Určitému bodu na pozorované ploše vzorku tedy odpovídá bod na obrazovce se stejnými relativními souřadnicemi. Obraz vzniká postupně a je dokončen po proběhnutí primárního svazku celou řádkovanou plochou vzorku. Používají se obrazovky s dlouhodobým dosvitem, neboť doba řádkování může být 100 s. Kontrast obrazu se vytváří převážně na základě rozdílné orientace jednotlivých nerovností sledovaného povrchu vůči svazku primárních elektronů. Příčinou kontrastu je rozdílné množství vznikajících sekundárních elektronů (popř. odražených primárních elektronů). Čím je úhel dopadu primárního svazku vzhledem k normále pozorované plošky menší (šikmé plošky), tím je emise sekundárních elektronů silnější a ploška se na obrazovce jeví světlejší – plošky k primárnímu svazku kolmé se zobrazí tmavší [16].

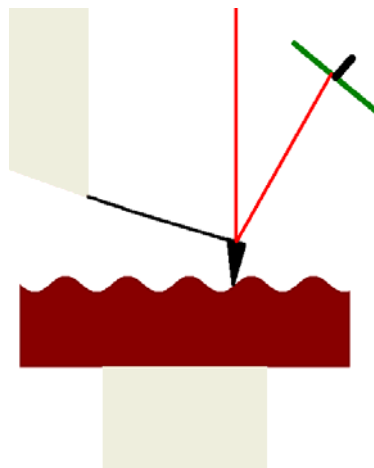


Obr. 52 Fyzikální jevy vyvolané interakcí svazku urychlených primárních elektronů s materiálem vzorku



Obr. 53 Schéma řádkovacího (rastrovacího, skenovacího) elektronového mikroskopu

Mikroskopie atomárních sil (AFM)



Obr. 54 AFM model [17]

K měření drsnosti povrchu se používá mikroskopie atomárních sil. Měřicím nástrojem je hrot různých tvarů. Mezi hrotem a měřeným povrchem působí parazitní síla a tím mění skutečnou vzdálenosti hrotu od vzorku (měří se totiž vzdálenost, která odpovídá napětí na piezokeramice v příslušném směru). Mezi sondou (hrotem) a vzorkem vždy působí nějaké síly, při malých vzdálenostech především přitažlivé van der Waalsovy, Pauliho odpudivé a čistě elektrické (je-li přivedeno napětí nebo působí-li náboje). Tyto síly způsobují přitahování nebo odpuzování hrotu, které je relativně snadno měřitelné. Prostorová závislost těchto sil pak umožňuje mapování topografie vzorku. Výhodou metody je možnost měřit i nevodivé vzorky, protože není potřeba průchodu proudu [17].

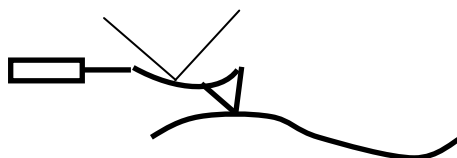
Při velkých vzdálenostech se uplatňuje přitažlivé van der Waalsovy síly, které přibližováním postupně rostou a v určitém bodě začne převládat odpudivá síla (obr. 57) pramenící z Pauliho vylučovacího principu – hrot je v kontaktu se vzorkem a je od něho odtlačován [17].

Techniky AFM měření mohou být dvě:

- Kontaktní, při níž se pracuje v režimu odpudivých sil a sonda smýká po povrchu vzorku. Tento režim je starší a dosahuje vyššího rozlišení (je blíže povrchu), ale je vhodný pouze pro tvrdé vzorky, měkké se mohou smýkáním hrotu poškodit.

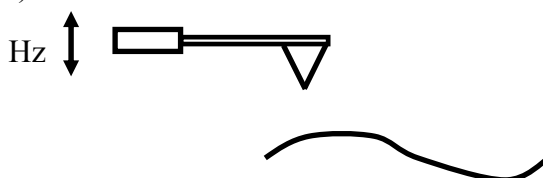
Příloha 6

Hrot je připevněn k piezoelektrickému krystalu a je v přímém kontaktu s měřeným povrchem. Spojení mezi hrotem a krystalem je pružné. Dojde k jeho prohnutí a při smýkání hrotu po povrchu má hrot snahu měnit průhyb spojení s krystalem. Ovšem průhyb je nastaven na konstantní hodnotu a mění se pouze vzdálenost krystalu (obr. 55).

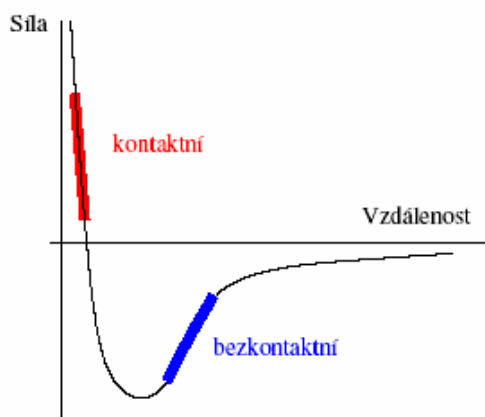


Obr. 55 Schéma AFM - kontaktní

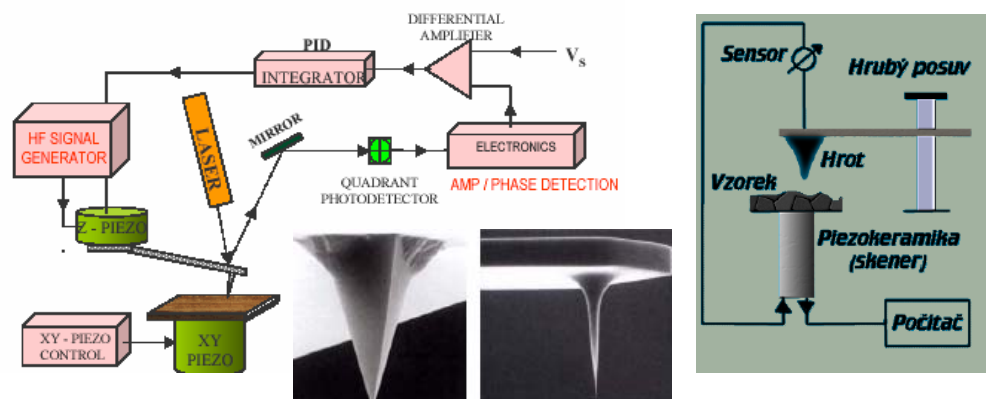
- Bezkontaktní, při níž se pracuje v režimu přitažlivých sil dále od vzorku. Tímto se sice mírně sníží rozlišení, ale také poškození vzorku. Hrot je opět připevněn k piezoelektrickému krystalu a je uveden do kmitavého pohybu. Nastavená frekvence hrotu má snahu se měnit v závislosti na odpudivých silách, ale je udržována na stálé hodnotě oddalováním a přibližováním hrotu vůči povrchu. Na základě velikosti oddálení od povrchu respektive přiblížení se určí drsnost povrchu (obr. 56)



Obr.56 Schéma AFM - kontaktní



Obr. 57 Závislost velikosti síly na vzdálenosti mezi hrotem a měřeným materiálem [17]



Obr. 58 Schéma AFM a ukázka tvaru hrotů [18]

Sonda (hrot) interakcí se vzorkem mění svůj stav, který je snímán senzorem a přes obvod zpětné vazby je ovlivňováno prodloužení piezokeramiky. Změna délky je přenášena (zpravidla pomocí změny napětí na piezokeramice) do počítače, který sestavuje obraz [18].

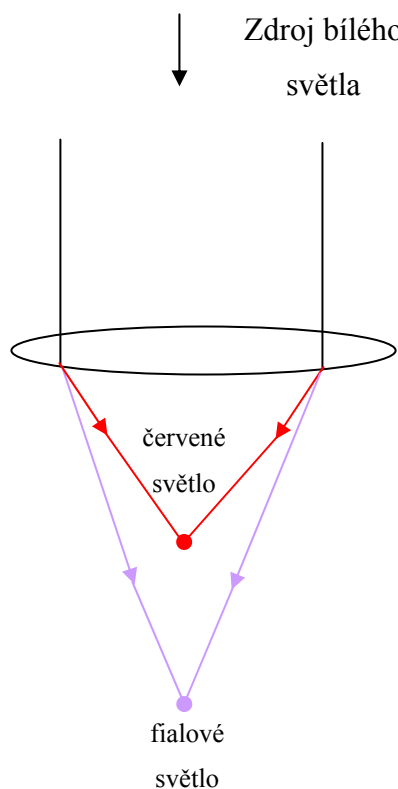
Každý mikroskop obsahuje následující části:

- skenery – piezokeramické pohybové členy, které jednak vytvářejí měřící rastr, jednak přibližují či oddalují sondu,
- vlastní sondu – umístěnou v držáku, tvořenou zpravidla ostrým hrotem a nosnou částí, liší se dle typu mikroskopu, zprostředkovává měřící interakci,
- detektor – snímající měřenosnou veličinu (proud, posunutí) někdy je přímo sondou, někdy ještě potřebuje aktivní část (např. laser),
- obvody zpětné vazby (zpravidla PID), řídicí elektroniky, záznamu a vizualizace dat, napájecí zdroje,
- optický systém pro orientaci na vzorku,
- pomocné části (tlumení vibrací, vakuové vývěvy, generátory magnetického pole, kryostaty apod.).

Optická aberace – chromatic white light (CWL)

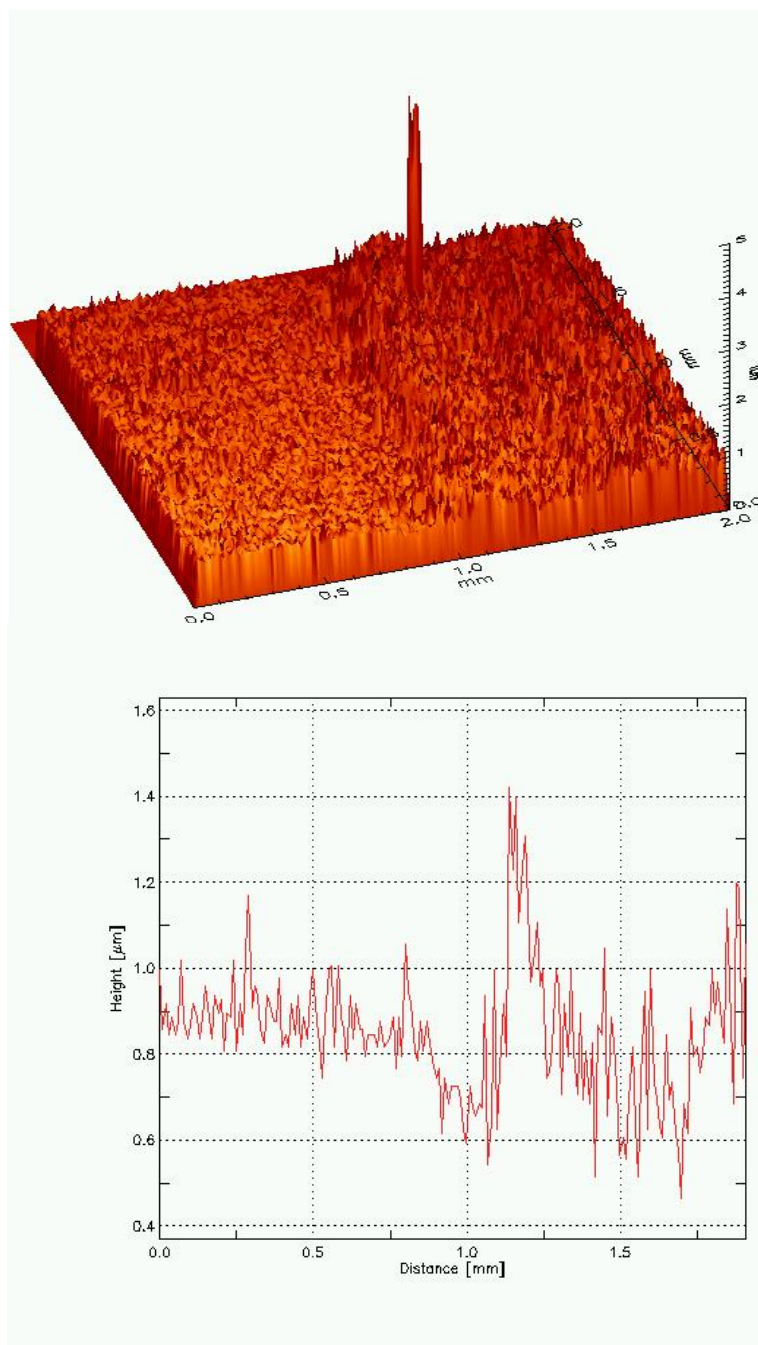
Tato metoda slouží k měření profilu vrstvy, lze určit drsnost obdobně jako u AFM. Navíc metoda CWL umožňuje měřit tloušťku vrstvy respektive její profil, což u AFM není možné.

Tato metoda je založena na optické aberaci, což je vada čočky. Princip je znázorněn na obr.59. Zdroj světla vyzařuje bílé světlo, které prochází čočkou a za ní se v určité vzdálenosti spojí v ohnisko červené světlo (blíže čočky) a fialové světlo (dále od čočky). Mezi ohniskovou vzdáleností červeného a fialového světla se vyskytují ostatní světla příslušných vlnových délek. Vložíme-li zkoumaný vzorek s deponovanou vrstvou do tohoto prostoru, dochází k vrácení paprsku světla zpět. Paprsek se vrací od měřeného povrchu a dochází ke skenování profilu, který je závislý na tom, s jakou intenzitou se světlo, které přísluší určitá vlnová délka, vrátí.

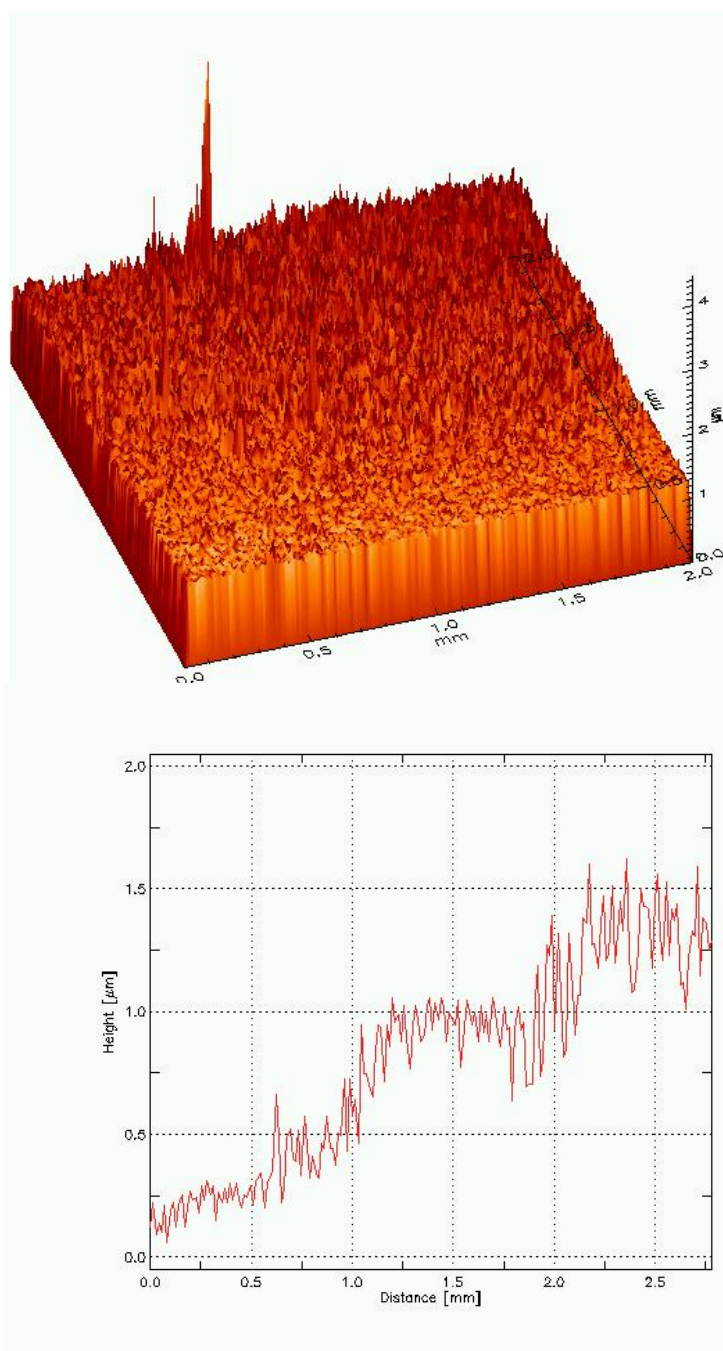


Obr. 59 Schéma - optická aberace

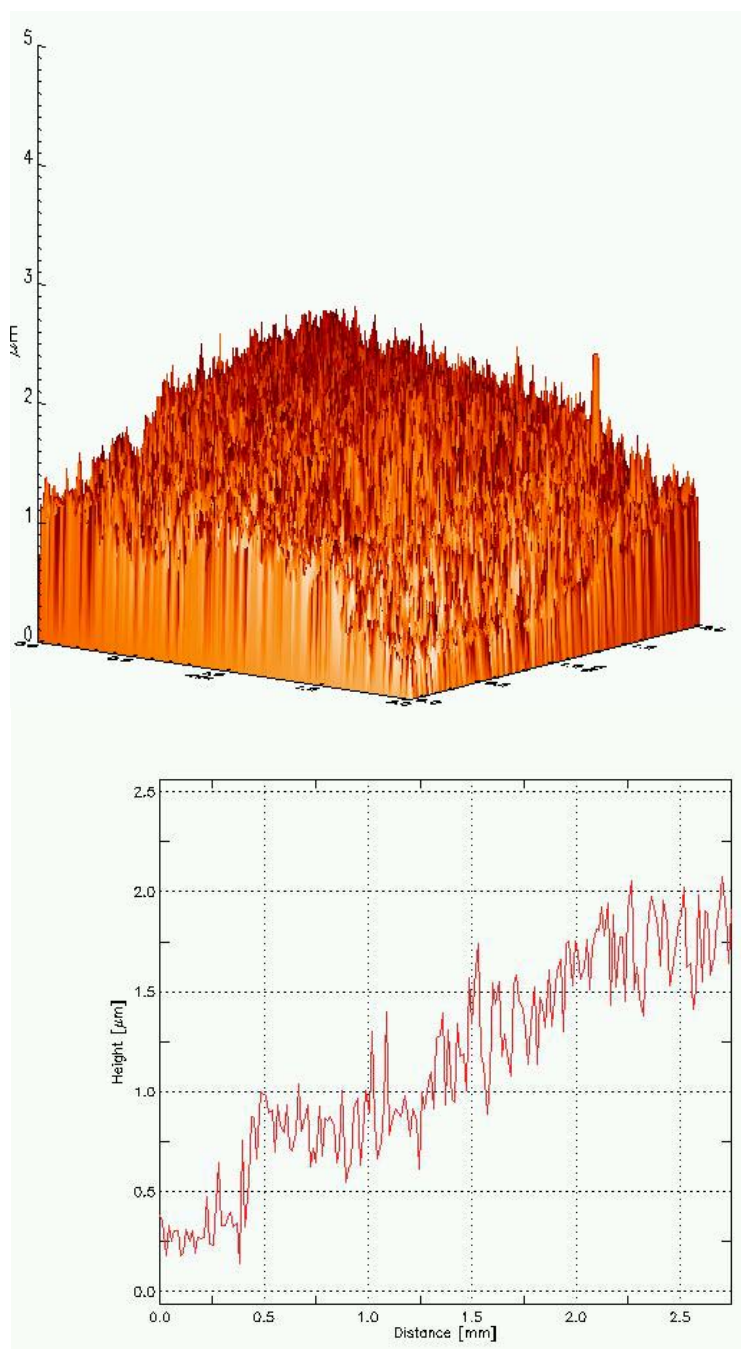
Ostatní výsledky měření CWL



Obr. 60 Ventil 1 ot., depozice 3 minuty, průměr trysky 1,3 mm

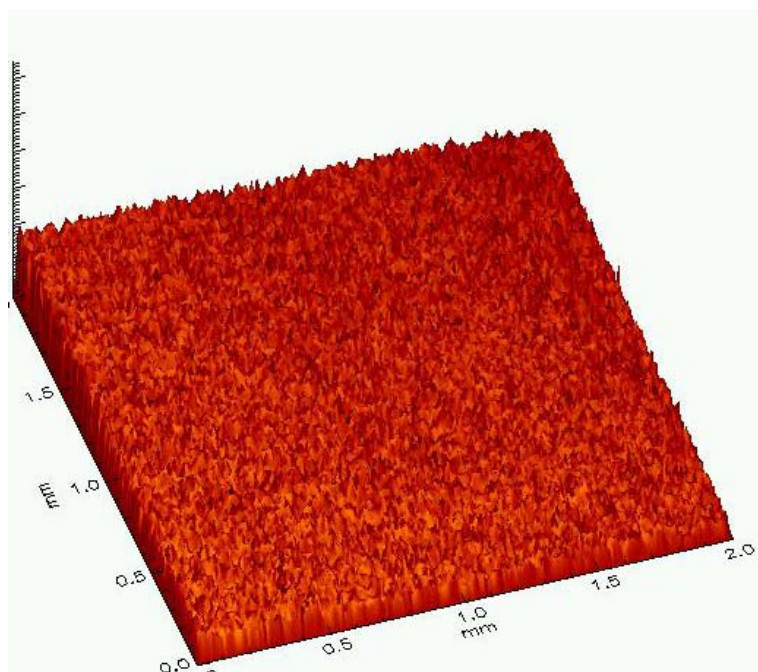


Obr. 61 Ventil 0,5 ot., depozice 4 minuty, průměr trysky 1,3 mm



Obr. 62 Ventil 2 ot., depozice 3 min, průměr trysky 0,4 mm

Příloha 8



Obr. 63 – Referenční vzorek - takto vypadá čisté sklo měřené CWL